

2002/D-509

BL

**Bifunctional fibre-reactive dye cpds.**

**Patent number:** DE4039866  
**Publication date:** 1991-06-20  
**Inventor:** MOSER HELMUT ANTON DR (CH); DOSWALD PAUL DR (CH); KOCH WERNER DR (CH); AUERBACH GUENTHER DR (CH); GISLER MARKUS DR (CH); DOERR MARKUS DR (DE); BRENNER KURT DR (DE); WALD ROLAND (FR)  
**Applicant:** SANDOZ AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09B62/002; D06P1/38; D06P3/10; D06P3/66; D06P3/32; C09B62/503; C09B62/20; C09B62/008; C09B62/01; C09B50/00; C09B1/00; C09B47/04; C09B19/02; C09B17/00; C09B55/00; C09B29/32; C09B29/46; C09B29/42; C09B29/085; C09B29/16; C09B45/14; C09B45/24; C09B1/32; C09B31/043; C09B31/068  
- **europaean:** C09B62/44C20  
**Application number:** DE19904039866 19901213  
**Priority number(s):** DE19904039866 19901213; DE19893941620 19891216

**Abstract of DE4039866**

Cpds. of formula X-O2S-W1(Fc)W2-NR-2 (I) and their salts are claimed. In (I) Fc = radical of a chromophore selected from the series of a monoazo, disazo, polyazo, formazan, anthroquinone, phthalocyanine, dioxazine, pheazine and azomethine dye, which is metal-free or metal complex form; W1, W2, = a direct bond or a bridging gp. which is attached to a C atom of an aromatic carboxylic ring or to a C or N atom of an aromatic heterocyclic ring present in Fc; X = -CH=CH2 or 2-4C alkylene-Y; Y = hydroxy or a radical which can be split off under alkaline conditions; R = H, unsubstd. 1-4C alkyl or 1-4C alkyl monosubstd. by hydroxy, halogen, cyano, -SO3H, -OSO3H, or -COOH; and Z = gp. of formula (II) with provisos.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Best Available Copy**



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

Patentschrift  
DE 40 39 866 C 2

- (21) Aktenzeichen: P 40 39 866.8-43  
(22) Anmeldetag: 13. 12. 1990  
(43) Offenlegungstag: 20. 6. 1991  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 30. 10. 2003

(51) Int. Cl. 7:  
C 09 B 62/002  
D 06 P 1/38  
D 06 P 3/10  
D 06 P 3/66  
D 06 P 3/32

DE 40 39 866 C 2

// C09B 62/503,62/20, 62/008,62/01,50/00, 1/00,47/04,19/02, 17/00,55/00,29/32, 29/46,29/42,29/085, 29/085,29/16,45/14, 45/24, 1/32,31/043, 31/068

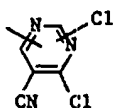
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- (66) Innere Priorität:  
P 39 41 620. 8 16. 12. 1989  
(73) Patentinhaber:  
Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG  
(74) Vertreter:  
Spott & Weinmiller, 80336 München

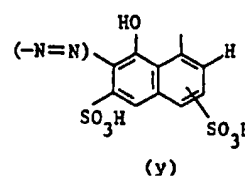
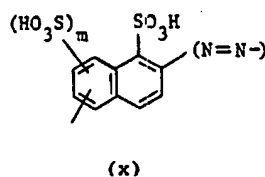
- (72) Erfinder:  
Auerbach, Günther, Dr., Basel, CH; Brenneisen, Kurt, Dr., 7889 Grenzach, DE; Dörr, Markus, Dr., 7813 Staufen, DE; Doswald, Paul, Dr., Münchenstein, CH; Gisler, Markus, Dr., Rheinfelden, CH; Koch, Werner, Dr., Oberwil, CH; Moser, Helmut Anton, Dr., Oberwil, CH; Wald, Roland, Huningue, FR  
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 195 07 875 A1  
DE 44 13 903 A1  
DE 38 19 752 A1  
DE 37 40 649 A1  
EP 02 85 571 A2

(54) Reaktivfarbstoffe

- (57) Verbindungen der Formel I,  
 $X-O_2S-W_1\{F_c\}W_2-NR-Z$  I  
worin  
 $F_c$  den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Dioxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt,  
jedes  $W_1$  und  $W_2$ , unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest  $F_c$  gebunden ist,  
X für  $-CH=CH_2$  oder  $-C_{2-4}$ Alkyl-,  
Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest,  
R für Wasserstoff, unsubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $-COOH$  monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl und  
Z für



stehen,  
mit der Einschränkung, dass  
(1) der Rest  $\{F_c\}$  keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und  
(2) wenn  $\{F_c\}$  der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupplungskomponente den Rest (y) enthält,

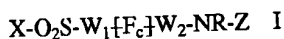


worin m für 0 oder 1 steht,  
dann trägt entweder  
(2.1) der Rest (x) den Rest  $-W_2-NR-Z$  und der Rest (y) den Rest  $-W_1-SO_2-X$ ; oder  
(2.2) im Falle, dass (x) den Rest  $-W_1-SO_2-X$  trägt, hat  $W_2$  für den in (y) gebundenen Rest  $-W_2-NR-Z$  eine andere Bedeutung als die direkte Bindung;  
und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.

DE 40 39 866 C 2

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Reaktivgruppen enthaltende chromophore Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Reaktivfarbstoffe in Färbe- und Druckverfahren.

5 [0002] Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,



worin

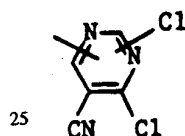
10  $F_c$  den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Di-oxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt, jedes  $W_1$  und  $W_2$ , unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest  $F_c$  gebunden ist,

15 X für  $-CH=CH_2$  oder  $-C_{2-4}$ Alkylen-Y,

Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest, beispielsweise für  $-OSO_3H$ , Cl, Br,  $-OPO_3H_2$ ,  $-SSO_3H$ ,  $-OCOC_6H_5$  oder  $-OSO_2CH_3$ ,

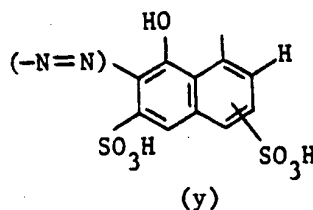
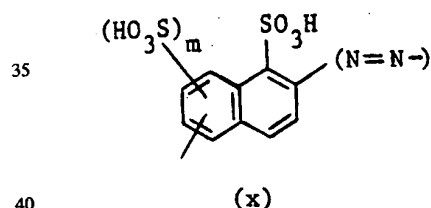
R für Wasserstoff, unsubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $-COOH$  mono-substituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl und

20 Z für



stehen,  
mit der Einschränkung, dass

- 30 (1) der Rest  $\{F_c\}$  keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und  
(2) wenn  $\{F_c\}$  der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupplungs-komponente den Rest (y) enthält,



worin m für 0 oder 1 steht,  
dann trägt entweder

- 45 (2.1) der Rest (x) den Rest  $-W_2-NR-Z$  und der Rest (y) den Rest  $-W_1-SO_2-X$ ; oder  
(2.2) im Falle, dass (x) den Rest  $-W_1-SO_2-X$  trägt, hat  $W_2$  für den in (y) gebundenen Rest  $-W_2-NR-Z$  eine an-dere Bedeutung als die direkte Bindung;

und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.

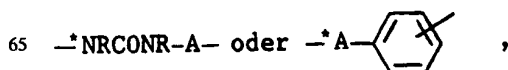
50 [0003] Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in der vorliegenden Beschreibung jede Alkyl- oder Alkylengruppe li-near oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an ein Stickstoffatom gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe bevorzugt an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses Stickstoffatom gebunden ist. In einer entsprechenden dihydroxy-substituierten Alkylengruppe sind die Hydroxygruppen bevorzugt an verschiedene C-Atome gebunden, welche vorzugsweise nicht nachbarständig zueinander sind.

55 [0004] In einer durch -O- oder -NR- (worin R wie oben definiert ist) unterbrochenen Alkylenkette, die an Stickstoff ge-bunden ist, ist die -O- oder -NR-Brücke vorzugsweise nicht mit C-Atomen verknüpft, die direkt an das Stickstoffatom gebunden sind.

[0005] Halogen steht generell bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom; mehr bevorzugt für Chlor oder Brom und insbe-sondere für Chlor.

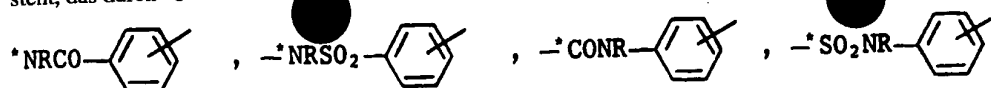
60 [0006]  $F_c$  bedeutet vorzugsweise den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen Chromophors aus der Monoazo-, Dis-azo-, Formazan- oder Anthrachinon-Farbstoffreihe; ist der Chromophor metallhaltig, so handelt es sich vorzugsweise um einen 1 : 1-Kupferkomplex.

[0007] Das Brückenglied  $W_1$  in anderer Bedeutung als einer direkten Bindung steht beispielsweise für -NR-, -A-,  $-NR-A-$ ,  $-NR-CO-A-$ ,  $-CONR-A-$ ,  $-SO_2NR-A-$ ,

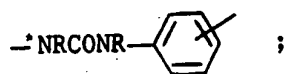


wobei jedes A für  $C_{1-8}$ Alkylen, das geradkettig oder verzweigt, bevorzugt jedoch geradkettig ist, oder für  $C_{3-8}$ Alkylen

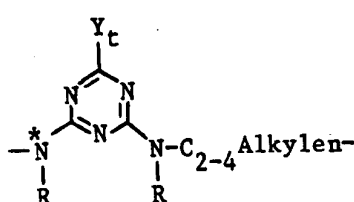
steht, das durch -O- oder -NR- unterbrochen ist; weiter für



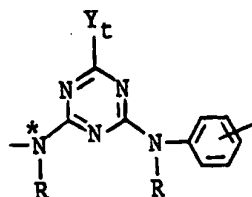
oder



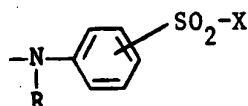
oder für einen divalenten Rest der Formel



oder



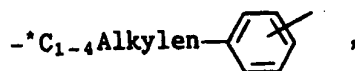
worin  $\text{Y}_t$  für Hydroxy-, -NHR-, -NRR-, -NRC<sub>2-4</sub>Alkylen-SO<sub>2</sub>-X, -C<sub>2-4</sub>Alkylen-O-C<sub>2-4</sub>Alkylen-SO<sub>2</sub>-X oder



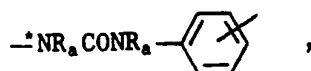
steht;

in den für  $\text{W}_1$  angeführten divalenten Resten ist jedes R und jedes X wie oben definiert; des weiteren ist jedes markierte Atom oder jede markierte freie Bindung an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden.

[0008] Bevorzugt steht  $\text{W}_1$  jedoch für die direkte Bindung, für lineares -C<sub>1-4</sub>Alkylen-, für -C<sub>2-3</sub>Alkylen-O-C<sub>2-3</sub>Alkylen-,

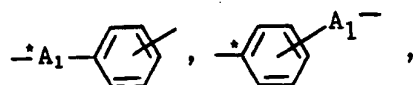


-\*NR<sub>a</sub>CONR<sub>a</sub>-C<sub>1-4</sub>Alkylen- oder

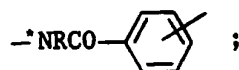


worin jedes R<sub>a</sub> unabhängig voneinander wie unten angeführt definiert ist; jede freie Bindung in einem Phenylring bevorzugt in meta- oder para-Position ist, und jedes markierte Atom oder jede markierte freie Bindung an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden ist.

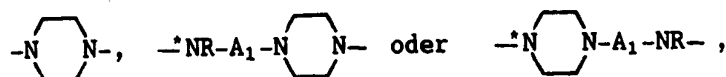
[0009] Das Brückenglied  $\text{W}_2$  in anderer Bedeutung als der direkten Bindung steht beispielsweise für -A<sub>1</sub>-,



-\*CO-A<sub>1</sub>-, -\*NR-A<sub>1</sub>-, -\*SO<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>-, -\*SO<sub>2</sub>NR-A<sub>1</sub>- oder -\*CONR-A<sub>1</sub>-, worin jedes A<sub>1</sub> -C<sub>1-4</sub>Alkylen- oder -C<sub>2-4</sub>Hydroxyalkyl- bedeutet, oder für

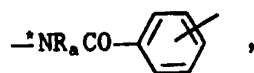


oder -W<sub>2</sub>-NR- ist beispielsweise



worin jedes A<sub>1</sub> wie oben definiert ist; in den für  $\text{W}_2$  angeführten divalenten Resten ist jedes R unabhängig voneinander wie oben definiert, und das markierte Atom oder die markierte freie Bindung sind jeweils mit  $\{\text{F}_c\}$  verknüpft.

[0010]  $\text{W}_2$  bedeutet bevorzugt die direkte Bindung, C<sub>1-4</sub>Alkylen, C<sub>2-4</sub>Hydroxyalkylen oder



worin R<sub>a</sub> wie unten angeführt definiert ist, die freie Bindung im Phenylring sich bevorzugt in meta- oder para-Position befindet, und das markierte N-Atom an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden ist.

[0011] Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest ist bevorzugt  $-\text{OSO}_3\text{H}$ .

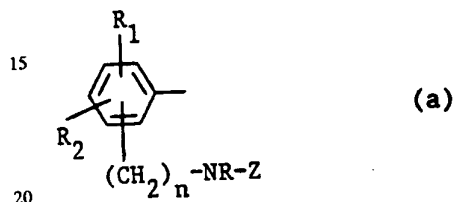
[0012] X steht bevorzugt für  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}_{2-3}\text{Alkylen-OH}$  oder  $-\text{C}_{2-3}\text{Alkylen-O}$ ; mehr bevorzugt für  $\text{X}_b$  als  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ; noch mehr bevorzugt für  $\text{X}_c$  als  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ; insbesondere steht X für  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .

5 [0013] Jedes R steht bevorzugt für  $\text{R}_a$ , wobei jedes  $\text{R}_a$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl,  $-(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{OSO}_3\text{H}$  oder  $-(\text{CH}_2)_r\text{COOH}$  bedeutet und r für 1, 2 oder 3 steht. Mehr bevorzugt steht jedes R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl. Insbesondere bevorzugt steht jedes R für Wasserstoff.

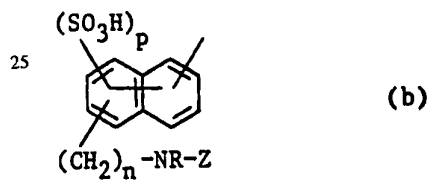
[0014] Bevorzugte metallfreie oder metallhaltige Verbindungen der Formel I entsprechen den folgenden Verbindungstypen (1) bis (6).

10 [0015] In den nachstehenden Formeln werden als Rest der Diazokomponente die folgenden Symbole  $\text{D}_1$  bis  $\text{D}_4$  verwendet:

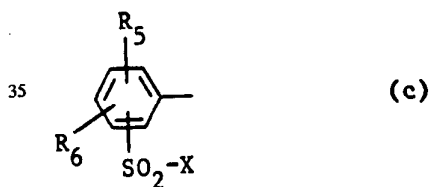
$\text{D}_1$  steht für einen Rest der Formel (a)



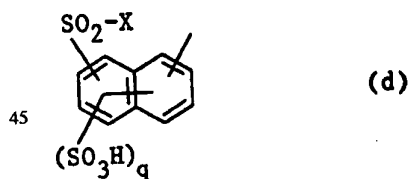
$\text{D}_2$  steht für einen Rest der Formel (b)



$\text{D}_3$  steht für einen Rest der Formel (c)



$\text{D}_4$  steht für einen Rest der Formel (d)



worin

50  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$ ,  $\text{C}_{1-4}\text{Alkoxy}$ ,  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  
 $\text{R}_5$  Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$ ,  $\text{C}_{1-4}\text{Alkoxy}$ ,  $-\text{COOH}$  oder  $-\text{SO}_3\text{H}$  und

$\text{R}_6$  Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$  oder  $\text{C}_{1-4}\text{Alkoxy}$  bedeuten,

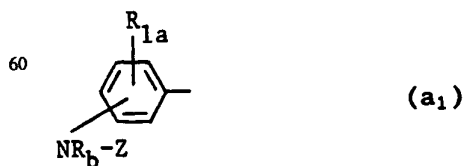
n für 0 oder 1,

p für 1 oder 2,

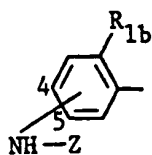
55 q für 0, 1 oder 2 stehen, und

R, X und Z wie oben definiert sind.

[0016]  $\text{D}_1$  steht bevorzugt für  $\text{D}_{1a}$  und mehr bevorzugt für  $\text{D}_{1b}$ , wobei  $\text{D}_{1a}$  einen Rest der Formel ( $\text{a}_1$ )



und  $\text{D}_{1b}$  einen Rest der Formel ( $\text{a}_2$ )

(a<sub>2</sub>)

5

bedeuten, worin

R<sub>1a</sub> für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,

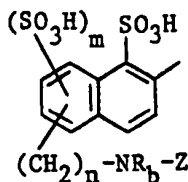
10

R<sub>1b</sub> für Wasserstoff, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,

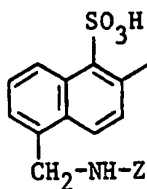
-NH-Z sich in 4- oder 5-Stellung befindet und

R<sub>b</sub> und Z wie oben definiert sind.[0017] D<sub>2</sub> steht bevorzugt für D<sub>2a</sub> und mehr bevorzugt für D<sub>2b</sub>, wobei D<sub>2a</sub> einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>)

15

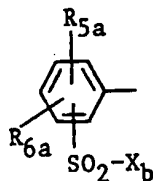
(b<sub>1</sub>)

20

und D<sub>2b</sub> einen Rest der Formel (b<sub>2</sub>)(b<sub>2</sub>)

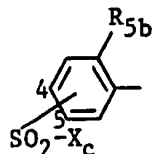
25

30

bedeuten, worin m, n, R<sub>b</sub> und Z wie oben definiert sind.[0018] D<sub>3</sub> steht bevorzugt für D<sub>3a</sub> und mehr bevorzugt für D<sub>3b</sub>, wobei D<sub>3a</sub> einen Rest der Formel (c<sub>1</sub>)(c<sub>1</sub>)

35

40

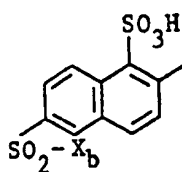
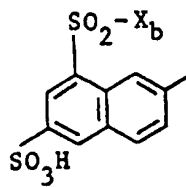
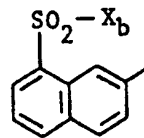
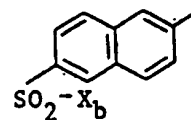
und D<sub>3b</sub> einen Rest der Formel (c<sub>2</sub>)(c<sub>2</sub>)

45

bedeuten, worin

R<sub>5a</sub> für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,

50

R<sub>6a</sub> für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,R<sub>5b</sub> für Wasserstoff oder -SO<sub>3</sub>H,-SO<sub>2</sub>-X<sub>c</sub> sich in 4- oder 5-Stellung befindet,und X<sub>b</sub> und X<sub>c</sub> wie oben definiert sind.[0019] D<sub>4</sub> steht bevorzugt für D<sub>4a</sub> und mehr bevorzugt für D<sub>4b</sub>, wobei D<sub>4a</sub> einen Rest einer der Formeln (d<sub>1</sub>) bis (d<sub>4</sub>), 55(d<sub>1</sub>)(d<sub>2</sub>)(d<sub>3</sub>)(d<sub>4</sub>)

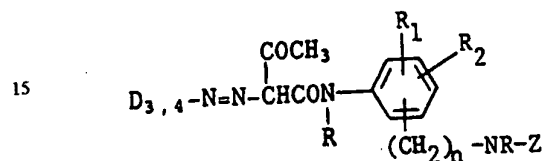
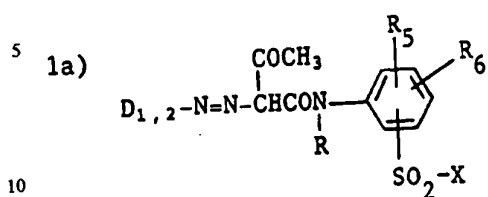
60

65

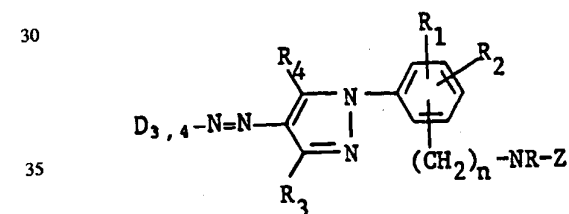
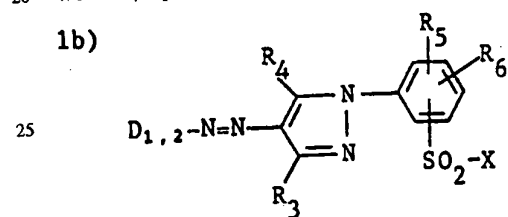
worin X<sub>b</sub> wie oben definiert ist,und D<sub>4b</sub> einen Rest einer der Formeln (d<sub>1</sub>) bis (d<sub>3</sub>), worin jedes X<sub>b</sub> für X<sub>c</sub> steht und X<sub>c</sub> wie oben definiert ist, bedeuten.[0020] Im folgenden wird das Symbol D<sub>1,2</sub> für den Rest D<sub>1</sub> oder D<sub>2</sub>, und D<sub>3,4</sub> für den Rest D<sub>3</sub> oder D<sub>4</sub> der betreffenden

Diazokomponente verwendet.

Typ (1): Monoazoverbindungen, metallfrei



20 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X, Z und n wie oben definiert sind;



40 worin R<sub>3</sub> für CH<sub>3</sub>, -COOH oder -CONH<sub>2</sub> und  
 R<sub>4</sub> für OH oder NR<sub>2</sub> stehen und  
 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X, Z und n wie oben definiert sind.  
 [0021] Mehr bevorzugt sind Verbindungen 1a) und 1b), worin  
 D<sub>1,2</sub> für D<sub>1a</sub> oder D<sub>2a</sub>, insbesondere für D<sub>1b</sub> oder D<sub>2b</sub> steht;  
 D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub> steht;  
 45 R<sub>1</sub> für R<sub>1a</sub>, R<sub>2</sub> für Wasserstoff, R<sub>5</sub> für R<sub>5a</sub>, R<sub>6</sub> für R<sub>6a</sub>, X für X<sub>b</sub>, insbesondere für X<sub>c</sub>, und R für R<sub>b</sub> stehen, wobei  
 jedes R<sub>1a</sub>, R<sub>5a</sub>, R<sub>6a</sub>, X<sub>b</sub>, X<sub>c</sub> und R<sub>b</sub> wie oben definiert sind.

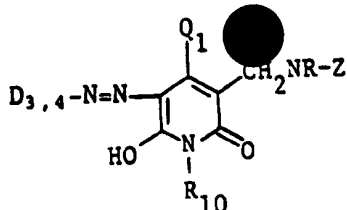
50

55

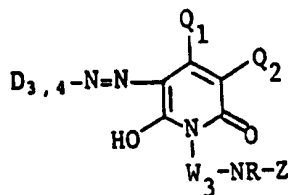
60

65

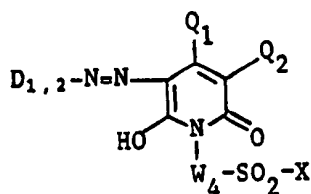
1c)



5



10



15

20

25

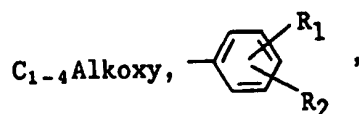
worin

 $R_{10}$  für Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ Alkyl steht,

$Q_1$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{5-6}$ Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl( $C_{1-4}$ -alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder substituiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, Halogen,  $-SO_3H$  und  $-COOH$ ;  $-COR_{11}$  oder durch  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $-COR_{11}$  monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl, worin  $R_{11}$  für  $OH$ ,  $NH_2$  oder  $C_{1-4}$ Alkoxy steht;

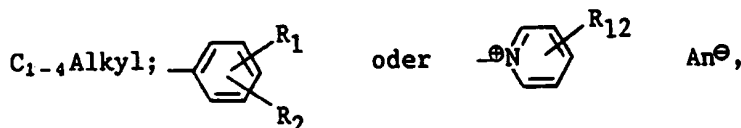
30

$Q_2$  Wasserstoff,  $CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COR_{11}$ ,  $C_{1-4}$ Alkyl, durch  $OH$ , Halogen,  $CN$ ,



35

$-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $NH_2$  monosubstituiertes



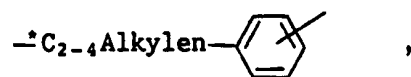
40

worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_{11}$  wie oben definiert sind,

45

 $R_{12}$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl und $An^\ominus$  für ein nicht-chromophores Anion stehen; $W_3$   $-C_{2-4}$ Alkyl- oder  $-C_{3-4}$ Hydroxyalkyl- und $W_4$   $-C_{2-4}$ Alkyl-,  $-C_{2-3}$ Alkyl-O- $C_{2-3}$ Alkyl-,  $-C_{2-3}$ Alkyl-NR- $C_{2-3}$ Alkyl- oder

50



worin das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden ist,

55

bedeuten und  $R$ ,  $X$  und  $Z$  wie oben definiert sind.[0022] Als nicht-chromophores Anion  $An^\ominus$  steht bevorzugt Chlorid oder Acetat.

[0023] In mehr bevorzugten Verbindungen 1c) stehen

 $D_{3,4}$  für  $D_{3a}$  oder  $D_{4a}$ , insbesondere für  $D_{3b}$  oder  $D_{4b}$ ; $D_{1,2}$  für  $D_{1a}$  oder  $D_{2a}$ , insbesondere für  $D_{1b}$  oder  $D_{2b}$ ; $Q_1$  für  $Q_{1a}$  als Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Phenyl,  $-COR_{11}$ ,  $-CH_2SO_3H$  oder  $-CH_2OSO_3H$ ; besonders bevorzugt für  $Q_{1b}$  als Methyl oder  $-CH_2SO_3H$ ;

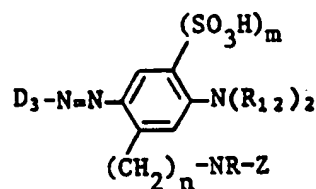
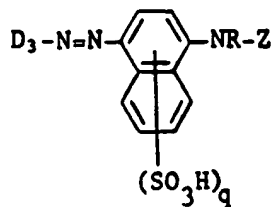
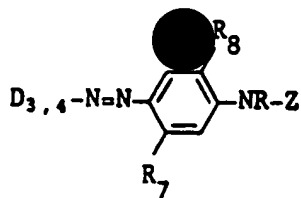
60

 $Q_2$  für  $Q_{2a}$  als Wasserstoff,  $CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COR_{11}$ , Methyl, Aethyl oder  $-CH_2SO_3H$ ; insbesondere bevorzugt für  $Q_{2b}$  als Wasserstoff,  $-CONH_2$  oder  $-CH_2SO_3H$ ; $R$  für  $R_b$  und  $X$  für  $X_b$ , insbesondere für  $X_c$ , wobei  $R_b$ ,  $X_b$  und  $X_c$  wie oben definiert sind.

65



1d)



worin

$R_7$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy,  $-NHCOC_{1-4}$ Alkyl oder  $-NHCONH_2$  und  $R_8$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy oder  $-SO_3H$  bedeuten,

$m$  für 0 oder 1,

$n$  für 0 oder 1,

$q$  für 0, 1 oder 2 und

und  $R$ ,  $R_{12}$  und  $Z$  wie oben definiert sind.

[0024] Mehr bevorzugt sind Verbindungen 1d), worin

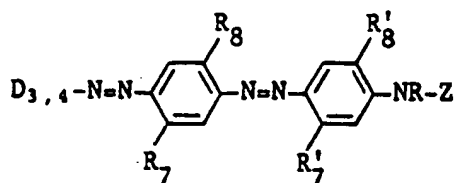
$D_{3,4}$  für  $D_{3a}$  oder  $D_{4a}$ , insbesondere für  $D_{3b}$  oder  $D_{4b}$  steht;

$D_3$  für  $D_{3a}$  und weiter bevorzugt für  $D_{3b}$  steht; und

$R$  für  $R_b$ , wie oben definiert, steht.

Typ (2): Disazoverbindungen, metallfrei

2a)



worin  $R_{7'}$  eine der Bedeutungen von  $R_7$  und

$R_{8'}$  eine der Bedeutungen von  $R_8$  haben,

jedoch davon unabhängig sind,

und  $R$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $Z$  wie oben definiert sind.

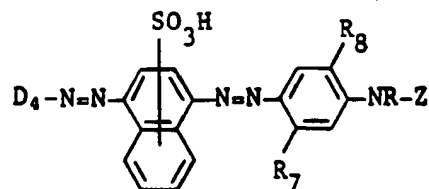
[0025] In mehr bevorzugten Verbindungen 2a) stehen

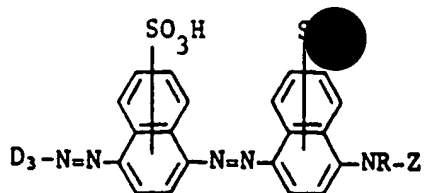
$D_{3,4}$  für  $D_{3a}$  oder  $D_{4a}$ , insbesondere für  $D_{3b}$  oder  $D_{4b}$ ;

$R_{7'}$  und  $R_{8'}$  beide für Wasserstoff; und

$R$  für  $R_b$ , das wie oben definiert ist.

2b)





worin R, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und Z wie oben definiert sind.

[0026] In mehr bevorzugten Verbindungen 2b) stehen

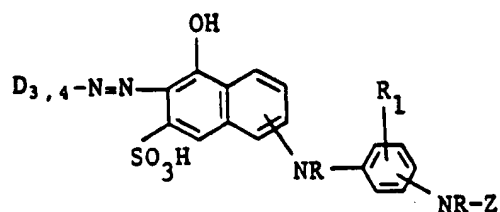
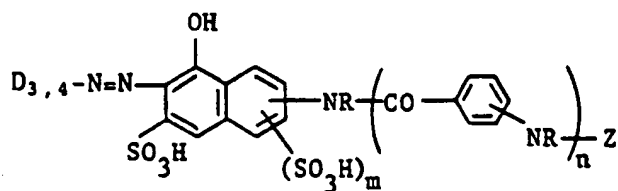
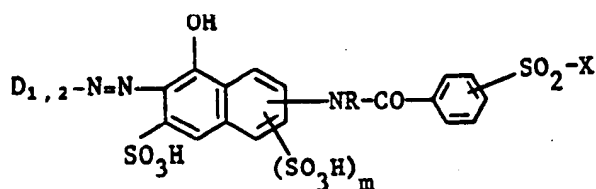
D<sub>4</sub> für D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>4b</sub>;

D<sub>3</sub> für D<sub>3a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub>; und

R für R<sub>b</sub>, das wie oben definiert ist.

Typ (3): Monoazoverbindungen

3a) metallfrei



worin m für 0 oder 1 und

n für 0 oder 1 stehen

und R, R<sub>1</sub>, X und Z wie oben definiert sind.

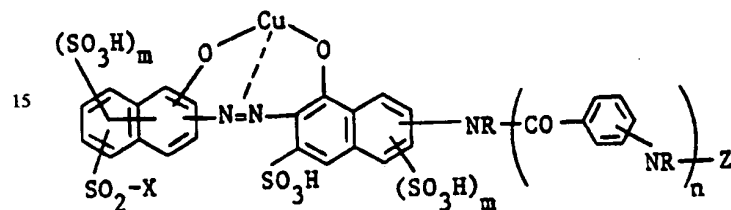
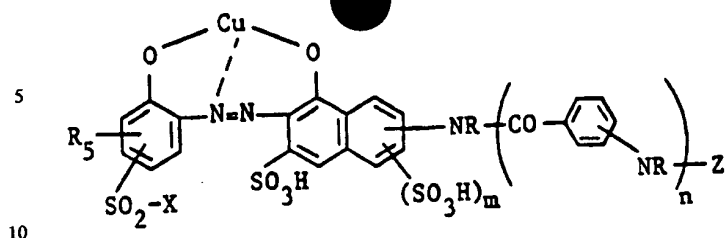
[0027] In mehr bevorzugten Verbindungen 3a) stehen

D<sub>1,2</sub> für D<sub>1a</sub> oder D<sub>2a</sub>, insbesondere für D<sub>1b</sub> oder D<sub>2b</sub>;

D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub>;

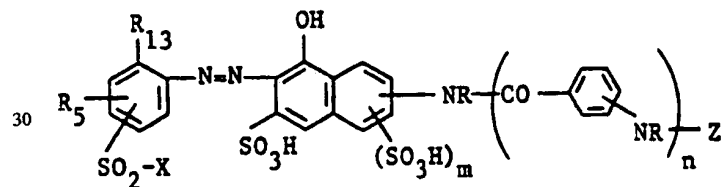
R<sub>1</sub> für R<sub>1a</sub>, X für X<sub>b</sub> und insbesondere für X<sub>c</sub> und R für R<sub>b</sub>, wobei R<sub>b</sub>, R<sub>1a</sub>, X<sub>b</sub> und X<sub>c</sub> wie oben definiert sind;

3b) Metallhaltig - 1 : 1-Kupferkomplexe der Verbindungen 2)



20

worin -O- und -N=N- orthoständig zueinander sind in 1,2- oder 2,1-Stellung, und  
jedes m, unabhängig voneinander, für 0 oder 1 und  
n für 0 oder 1 stehen und  
R, R<sub>5</sub>, X und Z wie oben definiert sind;  
25 oder auch 1 : 2-Metallkomplexe, insbesondere des Co oder Cr, die entweder zwei Monoazofarbstoffe der Formel



35

enthalten, die gleich oder verschieden sein können,  
worin R<sub>13</sub> für OH, COOH oder NR<sub>2</sub> steht, und R, R<sub>5</sub>, X, m und n wie oben definiert sind;  
oder nur einen Monoazofarbstoff der obigen Formel und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff,  
insbesondere einen geeigneten Azo- oder Azomethinfarbstoff.

40

45

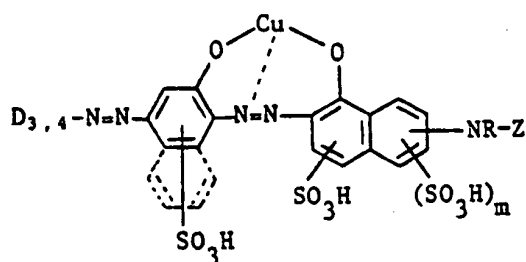
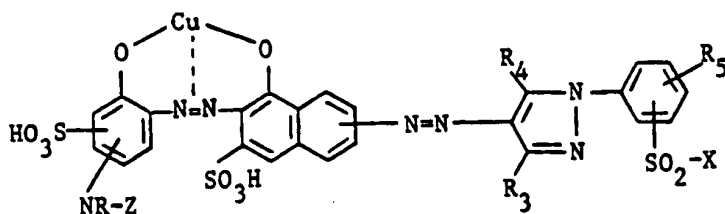
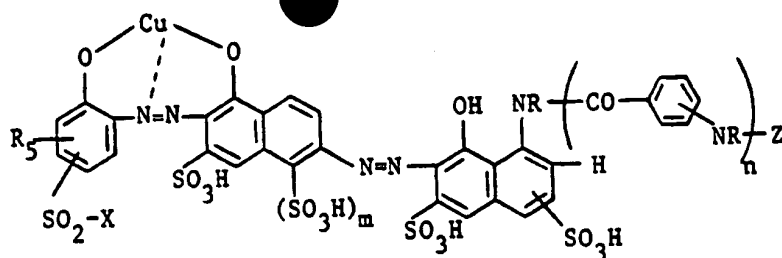
50

55

60

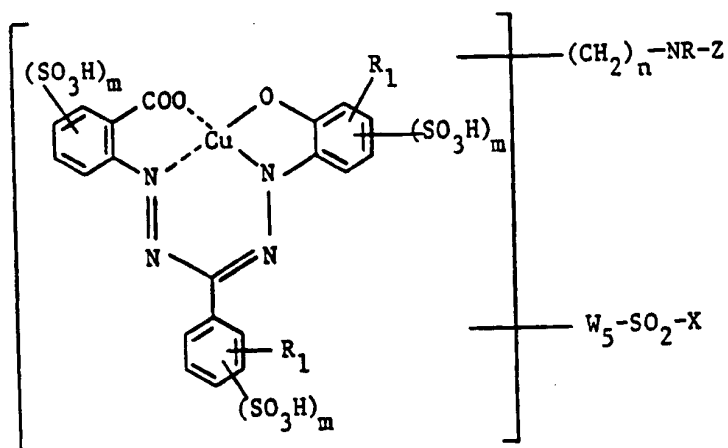
65

Typ (4): Diazoverbindungen – metallhaltig, insbesondere 1:1-Kupferkomplexe

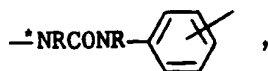


worin m für 0 oder 1,  
und n für 0 oder 1 stehen,  
und R, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, X und Z wie oben definiert sind.

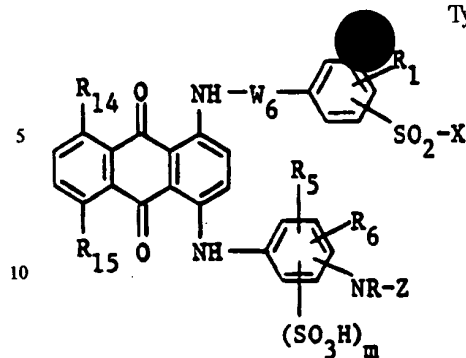
Typ (5): Formazanverbindungen



worin die Reste  $-(CH_2)_n-NR-Z$  und  $-W_5-SO_2-X$  sich an jedem der drei Phenylreste befinden können, jedoch an jeweils verschiedene Phenylreste des Ringsystems gebunden sind,  
W<sub>5</sub> für  $-NRCONR-C_{2-4}Alkyl-$  oder



wobei das markierte N-Atom an das Ringsystem gebunden ist, und  
jedes m, unabhängig voneinander, für 0 oder 1, und  
n für 0 oder 1 stehen,  
und R, jedes R<sub>1</sub>, unabhängig voneinander, X und Z wie oben definiert sind.



15 worin

$R_{14}$  und  $R_{15}$ , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen oder Hydroxy,

$W_6$  für die direkte Bindung oder  $-C_{1-4}$ Alkyl- und

$m$  für 0 oder 1 stehen, und

$R$ ,  $R_1$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $X$  und  $Z$  wie oben definiert sind.

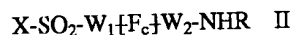
20 [0028] Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist dabei, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

25 [0029] Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

[0030] Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

30 [0031] Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d. h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

[0032] Die Erfindung umfasst weiterhin auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I oder Gemischen davon, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel II,



35

worin  $F_c$ ,  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $X$  und  $R$  wie oben definiert sind,

oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin umgesetzt.

[0033] Eine allfällige Metallisierung kann vor oder nach dieser Kondensationsreaktion durchgeführt werden.

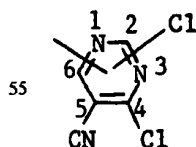
40 [0034] Metallfreie oder metallhaltige Mono- oder Disazoverbindungen des Typs (3) und (4) werden jedoch zweckmäßig dadurch erhalten, dass man entsprechende Diazo- und Kupplungskomponenten miteinander umsetzt, die bereits mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin kondensiert sind, und gegebenenfalls nach der Kupplung mit einer metallabgebenden Verbindung in den Metallkomplex überführt.

[0035] Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z. B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, abfiltriert und (im

45 Vakuum) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet werden.

[0036] In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umgekehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden.

50 [0037] Die in Verbindungen der Formel I vorhandene Reaktivgruppe  $Z$



55

die über die Brücke  $-W_2-NR-$  an den Chromophor  $F_c$  gebunden ist, kann in zwei isomeren Formen vorliegen und zwar mit dem nicht fixierten Chlorsubstituenten entweder in 2- oder in 6-Stellung. Diese Isomerie ist eine Folge davon, dass die Kondensation mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin nicht selektiv verläuft. Normalerweise ist das Isomerenverhältnis 2-Stellung zu 6-Stellung etwa 2 : 1.

[0038] Für gewöhnlich ist es bevorzugt, das herstellungsbedingt anfallende Isomerengemisch als solches zu verwenden. Eine Auftrennung in die einzelnen Isomere ist nicht erforderlich, könnte aber, falls gewünscht, nach an sich üblichen Methoden vorgenommen werden.

65 [0039] Die als Ausgangsmaterial eingesetzten Verbindungen der Formel II, sowie die gemäß der Verfahrensvariante verwendeten Diazo- und Kupplungskomponenten sind entweder bekannte Verbindungen oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden.

[0040] Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar, die sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von hydroxy-, amino- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

[0041] Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färb- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren im Temperaturbereich von 30°–60°C gefärbt.

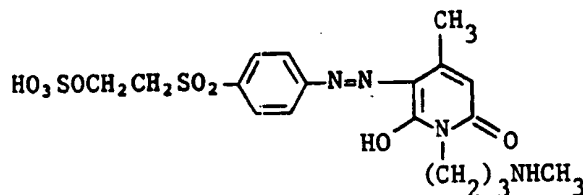
[0042] Die Verbindungen gemäss der Erfindung zeigen gute Kompatibilität mit bekannten Reaktivfarbstoffen; sie können allein oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch in Kombination mit geeigneten Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z. B. betreffend allgemeine Echtheiten oder Ausziehvermögen besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen gute Echtheiten, die vergleichbar sind mit denen der Färbungen mit Einzelfarbstoff.

[0043] Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z. B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweisseechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

[0044] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, ohne diese einzuschränken. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben ist; und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

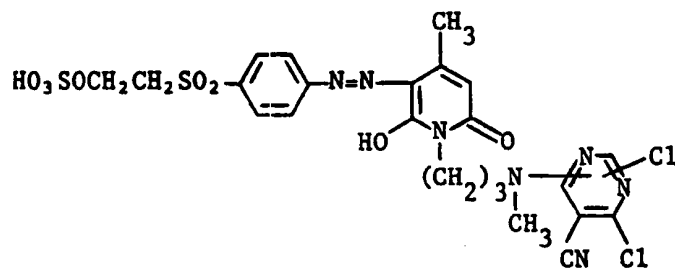
#### Beispiel 1

[0045] 14 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 50 Teilen Wasser angeteigt. Man gibt 7 Teile 30%ige Salzsäure dazu und kühlt mit 50 Teilen Eis auf 0°. Unter diesen Bedingungen wird mit 12,6 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Nach beendeter Diazotierung werden 9,8 Teile festes 1-N-Methyl-aminopropyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2 eingetragen; für die Kupplung wird der pH mit 8 Teilen 20%iger Sodalösung auf 7,0 gestellt. Der gebildete Farbstoff der Formel



fällt aus und wird abfiltriert.

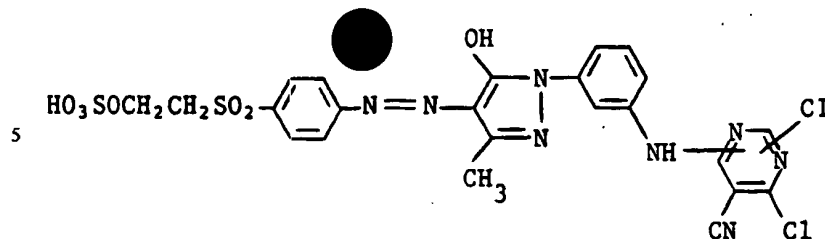
[0046] 33,4 Teile des feuchten Farbstoffes werden in 1000 Teilen Wasser verrührt und mit 8 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, die in 100 Teilen Eiswasser während 10 Minuten verrührt wurden, versetzt. Der pH des Reaktionsgemisches wird mit 20 Teilen 10%iger Natronlauge auf 6,0 gestellt, gleichzeitig wird die Temperatur auf 40° erhöht. Nach drei Stunden ist die Kondensation beendet. Nach Verdünnen mit 200 Teilen Wasser wird bei 50° klärfiltriert und anschliessend mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der erhaltene Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet. Er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in grünstichig gelbem Ton. Diese Färbungen zeigen gute Echtheiten.

#### Beispiel 2

[0047] 14 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden wie in Beispiel 1 beschrieben diazotiert. In das resultierende Reaktionsgemisch werden 8,5 Teile 1-(3'-Aminophenyl)-3-methylpyrazolon-5 in fester Form eingetragen. Für die Kupplung wird der pH-Wert mit 33 Teilen 10%iger Natronlauge auf 7,0 gestellt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wird mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der harzige Rückstand wird abgetrennt und in 300 Teilen Wasser wieder gelöst. Dieser Lösung werden bei 20° 16 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, die wie in Beispiel 1 beschrieben angerührt wurden, zugesetzt. Während einer Stunde wird der pH-Wert mit 15 Teilen 10%iger Natronlauge bei 7,0 gehalten. Anschliessend wird auf 50° erwärmt und klärfiltriert. Der erhaltene Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und getrocknet; er entspricht der Formel



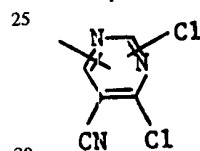
und färbt Baumwolle in gelben Tönen. Die Färbungen zeigen gute Echtheitseigenschaften.

### Beispiele 3-97

15 [0048] Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien zur Bildung des gewünschten chromophoren Teils  $F_c$  weitere metallfreie Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 1-9, für welche jeweils eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, aufgelistet sind.

20 [0049] Mit den Verbindungen der Beispiele 3-97 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterialien aus Baumwolle in den angegebenen Farbtönen nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind gut licht- und nasecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

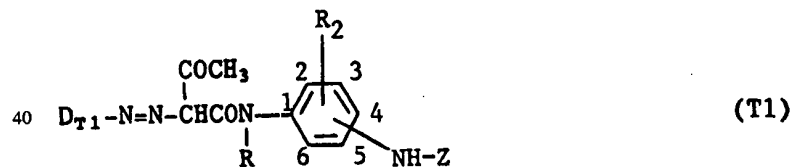
[0050] In allen nachfolgenden Formeln bzw. Tabellen stehen das Symbol Z für



und das Symbol  $Z_1$  für  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .

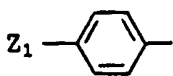
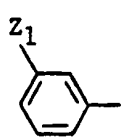
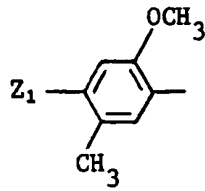
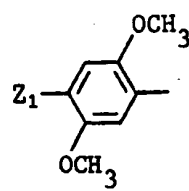
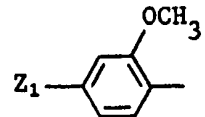
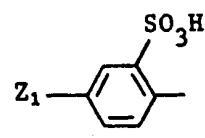
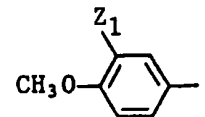
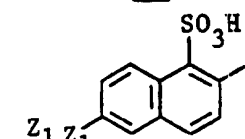
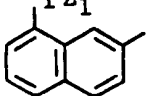
### TABELLE 1

#### Verbindungen der Formel (T1)



## Beispiel

## tellung

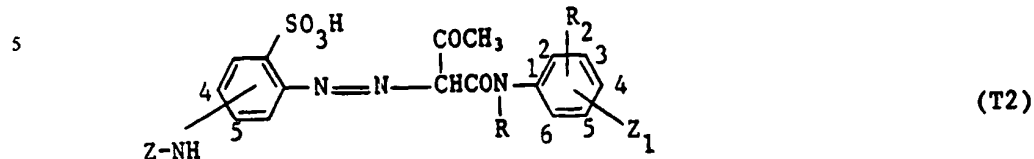
Nr.	D <sub>T1</sub>	R	R <sub>2</sub>	-NH-Z	
3		H	SO <sub>3</sub> H(2)	5	5
4	do.	H	do.	4	10
5		H	do.	5	15
6		H	do.	4	20
7	do.	CH <sub>3</sub>	do.	5	25
8		H	do.	5	30
9		CH <sub>3</sub>	do.	4	35
10		H	H	3	40
11	do.	H	H	4	45
12		H	SO <sub>3</sub> H(2)	5	50
13		H	H	3	55
14		H	SO <sub>3</sub> H(2)	5	60

[0051] Mit den Farbstoffen der Beispiele 3-14 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.



TABELLE 2

Verbindungen der Formel (T2)



10

Beispiel	Stellung				Stellung
Nr.	-NH-Z	R	R <sub>2</sub>	-Z <sub>1</sub>	

15

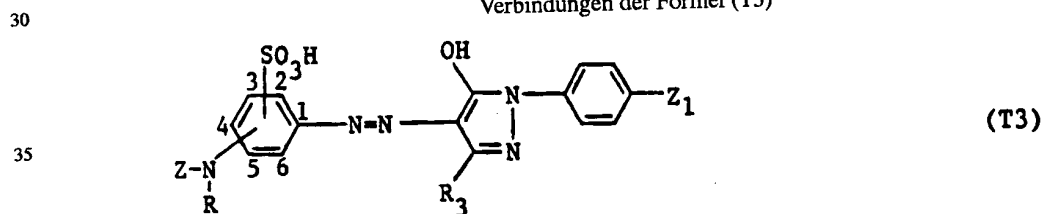
15	4	H	H	3
16	5	H	H	4
17	5	CH <sub>3</sub>	H	3
20	5	H	CH <sub>3</sub> (2)	4
19	4	H	OCH <sub>3</sub> (2)	5
20	4	CH <sub>3</sub>	H	4

25

[0052] Die Farbstoffe der Beispiele 15–20 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen.

TABELLE 3

Verbindungen der Formel (T3)

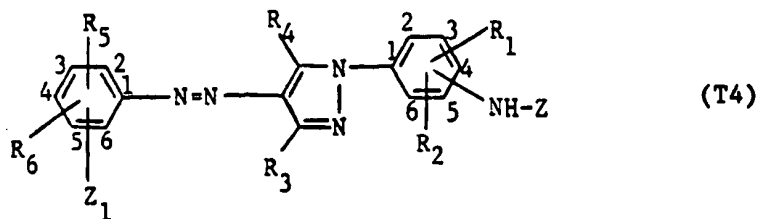


	Beispiel	Stellung		Stellung	
40	Nr.	-SO <sub>3</sub> H	R	-NR-Z	R <sub>3</sub>
	21	4	H	3	CH <sub>3</sub>
45	22	2	H	4	COOH
	23	2	CH <sub>3</sub>	4	CH <sub>3</sub>
	24	2	H	4	do.
50	25	4	H	3	COOH
	26	4	CH <sub>3</sub>	3	do.
	27	2	H	5	CH <sub>3</sub>

[0053] Die Farbstoffe der Beispiele 21–27 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen.

TABELLE 4

Verbindungen der Formel (T4)



Beispiel Stellung

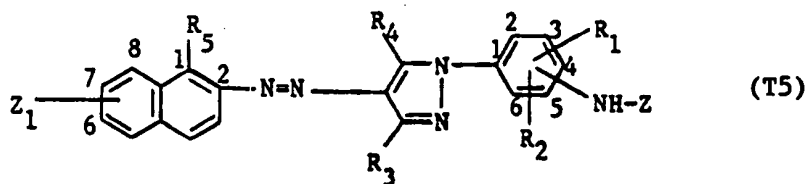
Stellung

Nr.	-Z <sub>1</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-NH-Z
28	3	H	H	CH <sub>3</sub>	OH	H	H	3
29	4	OCH <sub>3</sub> (2)	H	COOH	OH	H	H	4
30	4	SO <sub>3</sub> H (2)	H	CH <sub>3</sub>	OH	H	H	4
31	3	H	H	COOH	OH	H	H	4
32	3	OCH <sub>3</sub> (4)	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	3
33	3	H	H	do.	do.	H	H	3
34	4	OCH <sub>3</sub> (2)	CH <sub>3</sub> (5)	do.	OH	H	H	4
35	4	do.	H	do.	OH	H	H	3
36	4	do.	OCH <sub>3</sub> (5)	COOH	OH	SO <sub>3</sub> H (2)	H	3
37	4	H	H	do.	OH	do.	H	4
38	4	SO <sub>3</sub> H (2)	H	CH <sub>3</sub>	OH	SO <sub>3</sub> H (3)	CH <sub>3</sub> (6)	5
39	4	do.	H	COOH	OH	SO <sub>3</sub> H (2)	H	4

[0054] Mit den Farbstoffen der Beispiele 28–39 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 5

Verbindungen der Formel (T5)



Beispiel		Stellung						Stellung	
Nr.	-Z <sub>1</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-NH-Z		
5									
	40	6	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	OH	H	H	3	
	41	6	do.	do.	NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H(2)	H	3	
10	42	8	H	COOH	OH	SO <sub>3</sub> H(3)	CH <sub>3</sub> (6)	5	
	43	8	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	3	
	44	6	SO <sub>3</sub> H	do.	OH	H	H	4	
15	45	6	do.	COOH	OH	SO <sub>3</sub> H(2)	H	4	
	46	8	H	CH <sub>3</sub>	OH	SO <sub>3</sub> H(3)	CH <sub>3</sub> (6)	5	
	47	8	H	COOH	OH	H	H	4	
20	48	6	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	OH	SO <sub>3</sub> H(2)	H	4	

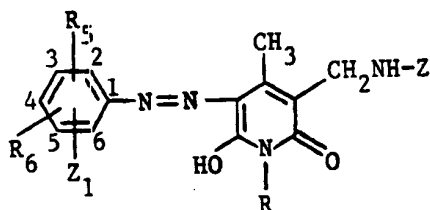
[0055] Die Farbstoffe der Beispiele 40-48 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen.

TABELLE 6

25

Verbindungen der Formel (T6)

30



(T6)

35

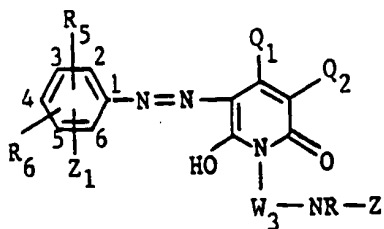
Beispiel Stellung

	Nr.	-Z <sub>1</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>10</sub>
40					
	49	4	H	H	H
	50	4	OCH <sub>3</sub> (2)	H	H
45	51	4	SO <sub>3</sub> H (2)	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	52	3	H	H	H
	53	3	OCH <sub>3</sub> (4)	H	CH <sub>3</sub>
50	54	3	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	55	4	OCH <sub>3</sub> (2)	CH <sub>3</sub> (5)	CH <sub>3</sub>
	56	4	do.	OCH <sub>3</sub> (5)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
55	57	4	H	H	do.
	58	4	SO <sub>3</sub> H (2)	H	H

[0056] Die Farbstoffe der Beispiele 49-58 färben Baumwolle in gelben Tönen.

60

65



(T7)

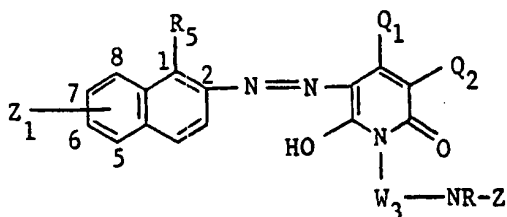
[0057] In den Brückengliedern  $W_3$  ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden.

## Beispiel Stellung

Nr.	$-Z_1$	$R_5$	$R_6$	$Q_1$	$Q_2$	$W_3$	R
59	4	H	H	$CH_3$	H	$-CH_2CH_2-$	H
60	4	$SO_3H(2)$	H	do.	$-CONH_2$	$-^*CH_2CH-$   $CH_3$	H
61	4	H	H	do.	do.	$-CH_2CH_2-$	H
62	3	H	H	do.	H	$-CH_2CH_2CH_2-$	H
63	4	$OCH_3(2)$	H	do.	H	do.	$CH_3$
64	3	H	H	do.	H	do.	do.
65	4	$OCH_3(2)$	H	do.	$-CH_2SO_3H$	do.	do.
66	4	H	H	$-CH_2SO_3H$	H	$-CH_2CH_2-$	H
67	4	$OCH_3(2)$	$CH_3(5)$	$CH_3$	$-CONH_2$	$-^*CH_2CH-$   $CH_3$	H
68	3	do.	H	do.	do.	$-CH_2CH_2-$	H
69	3	do.	$OCH_3(5)$	do.	H	$-CH_2CH_2CH_2-$	$CH_3$
70	3	H	H	do.	$-CONH_2$	do.	do.
71	3	$SO_3H(2)$	H	$-CH_2SO_3H$	do.	$-CH_2CH_2-$	H
72	3	do.	H	$CH_3$	H	$-^*CH_2CH-$   $CH_3$	H
73	3	do.	H	do.	$-CH_2SO_3H$	$-CH_2CH_2CH_2-$	$CH_3$

[0058] Mit den Farbstoffen der Beispiele 59-73 werden auf Baumwolle gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 8



(T8)

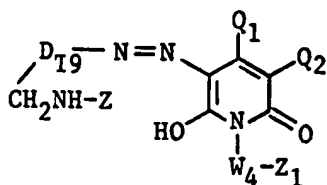
[0059] In den Brückengliedern  $W_3$  ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden.

Beispiel	Stellung						
Nr.	-Z <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>		R
5							
74	6	H	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		H
75	6	H	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	H	-*CH <sub>2</sub> CH-   CH <sub>3</sub>		H
10							
76	6	H	CH <sub>3</sub>	-CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>
77	6	H	do.	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		H
15							
78	8	SO <sub>3</sub> H	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>
79	6	H	do.	H	do.		do.
80	8	SO <sub>3</sub> H	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	-CONH <sub>2</sub>	do.		do.
20							
81	6	do.	CH <sub>3</sub>	H	do.		H
82	7	do.	do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		H
83	7	H	do.	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	-*CH <sub>2</sub> CH-   CH <sub>3</sub>		H
25							
84	8	H	do.	do.	do.		H

[0060] Die Farbstoffe der Beispiele 74-84 färben Baumwolle in gelben Tönen.

TABELLE 9

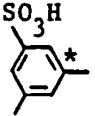

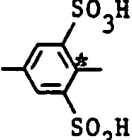
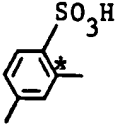

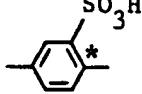
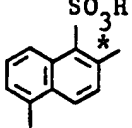


Verbindungen der Formel (T9)



(T9)

[0061] In den Brückengliedern W<sub>4</sub> ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden; in D<sub>T9</sub> ist die markierte freie Bindung an die Azogruppe gebunden.

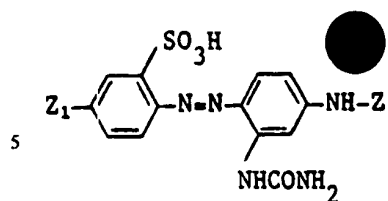
## Beispiel

Nr.	D <sub>T9</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	W <sub>4</sub>	
85		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	-*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	5
86		-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	CN	do.	10
87	do.	CH <sub>3</sub>	H	do.	15
88		do.	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	20
89	do.	do.	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	do.	
90	do.	do.	-CONH <sub>2</sub>	-*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	25
91		do.	H	do.	30
92	do.	do.	-CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	35
93		-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	H	do.	40
94	do.	CH <sub>3</sub>	H	-*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	
95	do.	do.	-CONH <sub>2</sub>	do.	45
96	do.	do.	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	do.	
97	do.	do.	H	-*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	50

[0062] Die Farbstoffe der Beispiele 85-97 färben Baumwolle in gelben Tönen.

## Beispiel 98

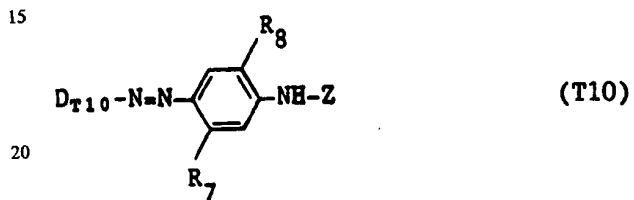
[0063] 36,1 Teile 4-Amino-3-sulfophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 200 Teilen Wasser angerührt, es resultiert ein pH unter 1. Bei 0°-5° wird dann mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird mit 15,1 Teilen 3-Aminophenylharnstoff bei 5° und pH 4,5 gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird die erhaltene Suspension abfiltriert; der Niederschlag wird wieder in 200 Teilen angerührt. Dazu gibt man 22,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin und lässt bei pH 7 reagieren. Nach etwa 3 Stunden bei 35° ist die Umsetzung beendet. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet; er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in gelben Tönen. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

Beispiele 99-112

[0064] Analog der in Beispiel 98 beschriebenen Methode können unter Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien weitere metallfreie Monoazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T10),



für welche in der folgenden Tabelle 10 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 99-112 färben Baumwolle in gelben Tönen, die Färbungen sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

25

30

35

40

45

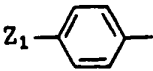
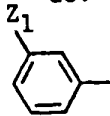
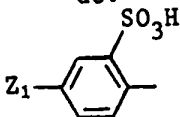
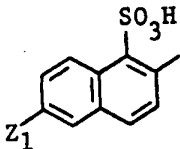
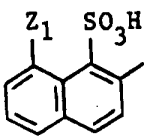
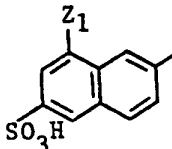
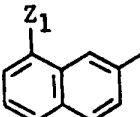
50

55

60

65

## Beispiel

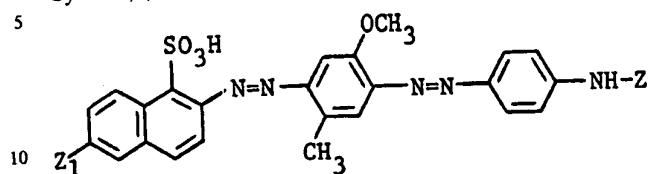
Nr.	D <sub>T10</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	
99		-NHCONH <sub>2</sub>	H	5
100	do.	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	10
101	do.	H	OCH <sub>3</sub>	15
102		-NHCONH <sub>2</sub>	H	20
103	do	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	25
104	do.	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
105		-NHCOCH <sub>3</sub>	H	30
106	do.	CH <sub>3</sub>	H	
107	do.	do.	OCH <sub>3</sub>	35
108		-NHCONH <sub>2</sub>	H	40
109		do.	H	45
110		CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	50
111		do.	do.	55
112	do.	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	60

## Beispiel 113

[0065] 41,1 Teile 2-Amino-1-sulfonaphthyl-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 250 Teilen Wasser angerührt, wobei ein pH unter 1 resultiert. Bei 0°-5° wird mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird bei max. 5° und pH 5 auf 13,7 Teile 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol gekuppelt. Das Reaktionsprodukt wird in Anwesenheit von 50 Teilen 30%iger Salzsäure mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Anschliessend wird auf



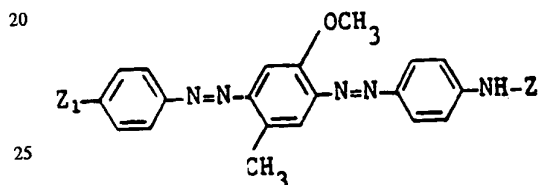
20,5 Teile Anilin- $\omega$ -methansulfonäure gekuppelt, die Kupplung erfolgt bei max. 10° und pH 4,5. Nach beendeter Kupplung wird mit Natronlauge auf ca. 13 gestellt, bei max. 30° wird dann durch langsames Zutropfen von 17 Teilen 40%igem Wasserstoffperoxid die Verseifung durchgeführt. Die Umsetzung der freien Aminogruppe mit 22,9 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin findet bei 35° und pH 7 statt. Nach dem Isolieren erhält man den Farbstoff der Formel



als gelbbraunes Pulver. Mit dem Farbstoff erhält man orangefarbene Baumwollfärbungen, die gute Echtheiten zeigen.

#### Beispiel 114

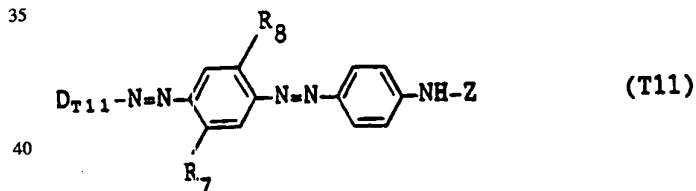
[0066] Werden in Beispiel 113 anstelle der 41,1 Teile 2-Amino-1-sulfonaphthyl-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfon 28,1 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon, die in 200 Teilen Wasser angerührt werden, eingesetzt und wird ansonsten in gleicher Weise wie in Beispiel 113 beschrieben verfahren, so erhält man den Farbstoff der Formel,



der Baumwolle in orangen Tönen färbt. Die Färbungen haben gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

#### Beispiele 115-125

[0067] Analog der in Beispiel 113 oder 114 beschriebenen Methode können weitere metallfreie Disazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T11),



für welche in der folgenden Tabelle 11 die Variablen angegeben sind. Die Farbstoffe der Beispiele 115-125 färben Baumwolle in orangen Tönen mit guten Echtheiten.

TABELLE 11

Verbindungen der Formel (T11)

#### Beispiel

Nr.	D <sub>T11</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
115		H	OCH <sub>3</sub>
116	do.	-NHCOCH <sub>3</sub>	H
117	do.	-NHCONH <sub>2</sub>	H

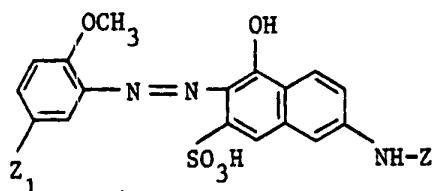
## Beispiel

Nr.	D <sub>T11</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	
118		CH <sub>3</sub>	H	5
119	do.	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10
120		CH <sub>3</sub>	H	15
121		do.	OCH <sub>3</sub>	20
122	do.	-NHC(=O)CH <sub>3</sub>	H	25
123		CH <sub>3</sub>	H	30
124		do.	H	35
125	do.	-NHC(=O)CH <sub>3</sub>	H	40
				45
				Beispiel 126

[0068] 23,9 Teile 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure werden bei 25° in 300 Teilen Wasser verrührt und unter Zusatz von 13 Teilen 30%iger Natriumhydroxidlösung gelöst.

[0069] Daneben werden 22,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin in 120 Teilen Aceton gelöst und dann in eine Mischung aus 120 Teilen Eis und 60 Teilen Wasser eingerührt. In dieses Gemisch wird bei 0°-5° innert 30 Minuten die obige Lösung der 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure zugetropft, wobei durch gleichzeitige Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 2,4-2,7 eingehalten wird. Man lässt solange rühren, bis keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist.

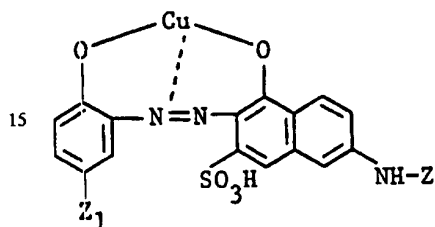
[0070] Die erhaltene Suspension wird in die auf übliche Weise hergestellte Diazoniumsalzverbindung von 31,1 Teilen 2-Amino-1-methoxy-4-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol eingetragen. Bei 0°-5° wird der pH-Wert des Kupplungsgemisches durch Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung auf 7,1 gestellt. Man rührt bei diesem pH, bis die Kupplung beendet ist. Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff der Formel



als dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst und Baumwolle in scharlachroten Tönen färbt. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

## Beispiel 127

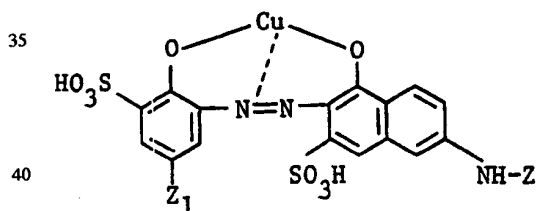
[0071] In die gemäss Beispiel 126 hergestellte Suspension aus 23,9 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 22,9 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin wird bei 5°–8° innert 30 Minuten die auf übliche Weise hergestellte Diazoniumsalzlösung von 29,7 Teilen 2-Amino-1-hydroxy-4-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert bei 8–9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure auf pH 5,5 gestellt. Dann lässt man innerhalb von 30 Minuten eine wässrige Lösung von 23,7 Teilen Kupfersulfat · 5H<sub>2</sub>O zutropfen, wobei der pH-Wert des Gemisches durch Zutropfen von verdünnter Natriumcarbonatlösung bei 5,5–6,5 gehalten wird. Nach beendeter Kupferung wird das Reaktionsprodukt mit Natriumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff der Formel



als dunkles Pulver, das sich in Wasser mit bordeauxroter Farbe löst und Baumwolle in bordeauxroten Tönen färbt. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

## Beispiel 128

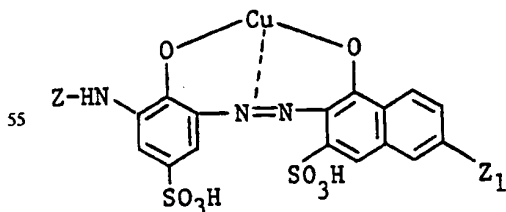
[0072] 36,1 Teile 3-Amino-5-sulfophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 200 Teilen Wasser angerührt, wobei ein pH unter 1 resultiert. Mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung wird bei max. 5° diazotiert. Die Kupplung erfolgt auf 41,1 Teile des gemäss Beispiel 121 hergestellten Kondensationsproduktes aus 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, sie wird bei Raumtemperatur und pH 5–6 durchgeführt. Anschliessend wird bei Raumtemperatur mit 25 Teilen Kupfersulfat · 5H<sub>2</sub>O unter Zusatz von 58 Teilen Natriumacetat und 8 Teilen Borax oxidativ geupft, wobei dem Reaktionsgemisch innerhalb von 15 Minuten 48 Teile 40%iges Wasserstoffperoxid zugetropft werden. Nach weiteren 30 Minuten ist die Kupferung beendet und der gebildete Farbstoff kann isoliert werden. Er entspricht der Formel



und wird als dunkles Pulver erhalten. Der Farbstoff färbt Baumwolle rubinrot. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

## Beispiel 129

[0073] Auf analoge Weise wie in Beispiel 128 beschrieben kann ausgehend von dem Kondensationsprodukt aus 3-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure und 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, das reduziert und diazotiert wird, durch Kupplung mit 1-Hydroxy-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylnaphthalin-3-sulfonsäure und abschliessende oxidative Kupferung der Farbstoff der Formel

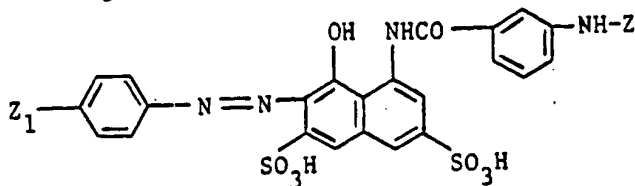


erhalten werden, der Baumwolle in blautichigen Rubintönen färbt. Die Färbungen zeigen sehr gute Echtheiten.

## Beispiel 130

[0074] 23 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin werden in 120 Teilen Aceton gelöst, diese Lösung wird dann in eine Mischung aus 60 Teilen Wasser und 100 Teilen Eis eingerührt. In die kalte Suspension lässt man innerhalb von 20 Minuten eine eiskalte Lösung von 21,9 Teilen 1-(3'-Aminobenzoylamino)-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in Wasser, die vorher auf pH 5 gestellt wurde, unter gleichzeitiger Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung so zufließen, dass die Reaktionsmischung bei pH 4,5 gehalten wird. Nach Beendigung der Kondensation wird die Suspension auf pH 6

gestellt. Nun trägt man eine analoge Weise hergestellte Diazoniumsalzverbindung von 23,3 Teilen 4-Aminophenyl-(2'sulfatoäthyl)sulfon bei 0° in die Suspension ein, wobei mit Natriumcarbonatlösung der pH-Wert bei 6-6,5 gehalten wird. Der gebildete Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Er hat die Formel



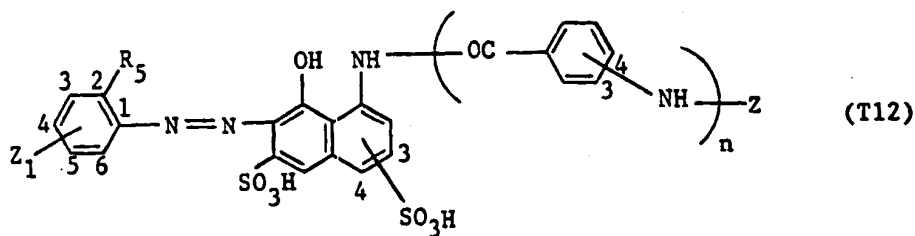
und färbt Baumwolle in brillanten blautichig-roten Tönen. Die Färbungen sind sehr gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

#### Beispiele 131-162

[0075] Analog der in Beispiel 130 beschriebenen Methode können weitere metallfreie Monoazoverbindungen erhalten werden, die in den folgenden Tabellen 12 und 13, für welche eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, zusammengestellt sind. Mit den Farbstoffen der Beispiele 131-162 wird Baumwolle in brillanten blautichig-roten Tönen gefärbt. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

#### TABELLE 12

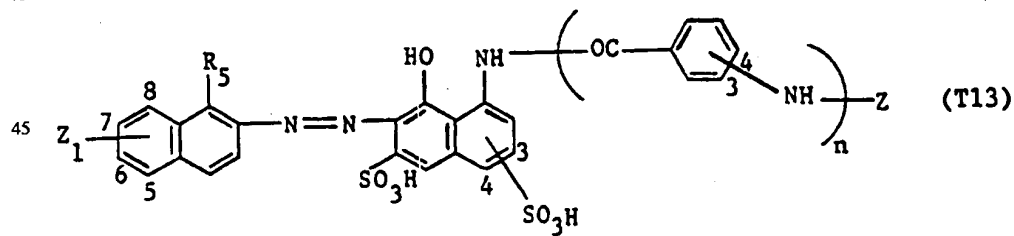
Verbindungen der Formel (T12)



Beispiel Stellung		Stellung		Stellung		
Nr.	-Z <sub>1</sub>	R <sub>5</sub>	-SO <sub>3</sub> H	n	-NH-Z	
5						
	131	4	H	3	1	4
10	132	4	SO <sub>3</sub> H	3	1	4
	133	4	H	4	1	4
	134	4	H	4	1	3
15	135	4	SO <sub>3</sub> H	4	1	3
	136	4	do.	3	1	3
	137	4	do.	4	1	4
20	138	4	H	3	0	-
	139	4	H	4	0	-
	140	4	SO <sub>3</sub> H	3	0	-
25	141	4	do.	4	0	-
	142	3	H	3	1	3
	143	3	H	3	1	4
30	144	3	H	4	1	4
	145	3	H	4	1	3
	146	3	H	3	0	-
35	147	3	H	4	0	-

TABELLE 13

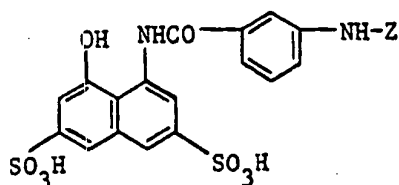
Verbindungen der Formel (T13)



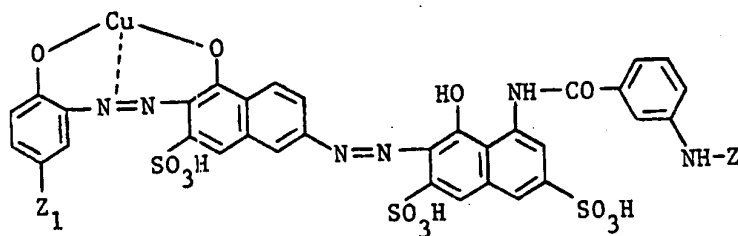
Beispiel Nr.	R <sub>5</sub>	Stellung -Z <sub>1</sub>	Stellung -SO <sub>3</sub> H	n	Stellung -NH-Z
148	SO <sub>3</sub> H	6	3	1	3
149	do.	6	3	1	4
150	do.	6	4	1	4
151	do.	6	4	1	3
152	H	6	3	0	-
153	H	6	4	0	-
154	SO <sub>3</sub> H	8	3	1	3
155	do.	8	3	1	4
156	do.	8	4	1	3
157	do.	8	4	1	4
158	H	8	4	0	-
159	H	8	3	1	3
160	H	8	3	1	4
161	H	8	4	1	3
162	H	8	3	0	-

## Beispiel 163

[0076] 29,7 Teile 1-Amino-2-hydroxy-5-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol werden nach bekannter Methode diazotiert und zu 23,9 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure gegeben. Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert der Mischung langsam auf 8 gestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 0°-5°. Zu dem gebildeten Monoazofarbstoff gibt man 6,9 Teile Natriumnitrit und tropft das Reaktionsgemisch langsam in Salzsäure von 0°-3°. Zu der erhaltenen Diazoniumverbindung werden 61 Teile der Kupplungsverbindung der Formel



hergestellt wie in Beispiel 130 beschrieben, gegeben. Durch Zutropfen von verdünnter Sodalösung wird langsam ein pH von 6,5-7 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wird der pH-Wert der Farbstofflösung mit Salzsäure auf 5,5 eingestellt. Hierzu tropft man in ca. 30 Minuten eine wässrige Lösung von 24,9 Teilen Kupfersulfat · 5H<sub>2</sub>O. Gleichzeitig wird der pH-Wert der Reaktionsmischung mit Sodalösung bei 5,5-6,5 gehalten. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff durch Aussalzen und Filtrieren isoliert und getrocknet; er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in marineblauen Tönen mit guten Echtheiten.

## Beispiele 164-217

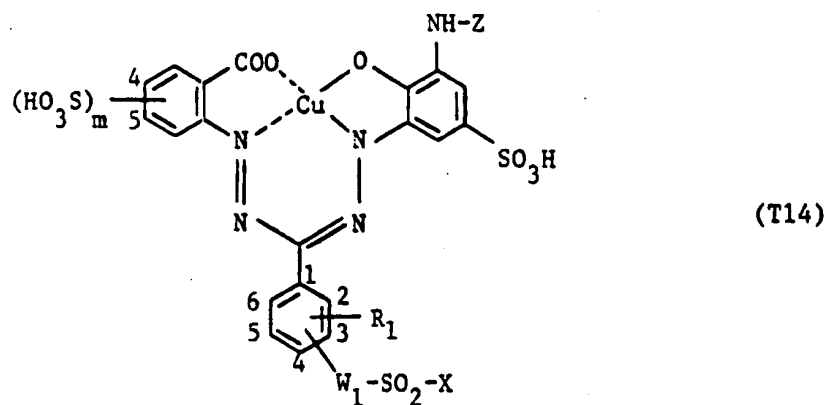
[0077] In den folgenden Tabellen 14-19 sind der Erfindung entsprechende Formazanverbindungen angeführt. Sie werden durch Kondensationsreaktion der entsprechenden Hydrazinverbindung, Diazoniumverbindung und Aldehyd in An-

wesenheit von Kupfersalzen an sich zu an sich bekannten Verfahrenswegen hergestellt. Einangs zu jeder dieser Tabellen ist die zutreffende Formel angegeben, für welche folgend die Variablen aufgelistet sind.

[0078] Die Farbstoffe der Tabellen 14–19 färben Baumwolle in dunkelblauen Tönen mit guten Echtheiten.

TABELLE 14

### Verbindungen der Formel (T14)

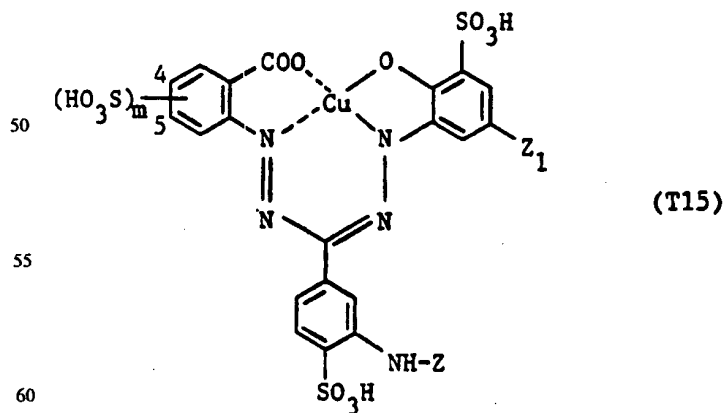


25	Beispiel		Stellung		Stellung		
	Nr.	m	-SO <sub>3</sub> H	W <sub>1</sub>	X	-W <sub>1</sub> -SO <sub>2</sub> -X	R <sub>1</sub>
30	164	0	—	direkte Bindung	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	H
	165	1	4	do.	do.	4	H
	166	1	5	do.	do.	4	H
35	167	0	—	-*NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	do.	3	SO <sub>3</sub> H(4)
	168	1	4	do.	do.	4	H
	169	1	5	do.	-CH=CH <sub>2</sub>	3	SO <sub>3</sub> H(4)

**[0079]** In der Brücke  $W_1$  ist das markierte N-Atom mit einem C-Atom des Benzolringes verknüpft.

TABELLE 15

### Verbindungen der Formel (T15)



Beispiel

Stellung

Nr.

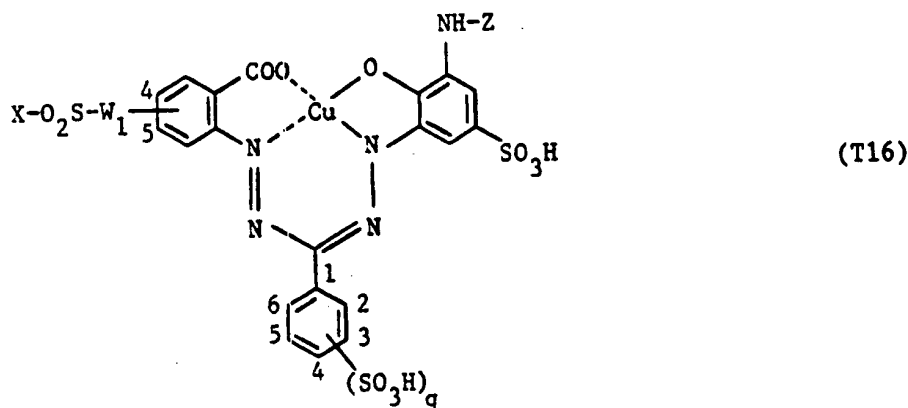
m

-SO<sub>3</sub>H

170	0	-
171	1	4
172	1	5

TABELLE 16

Verbindungen der Formel (T16)



Beispiel

Nr.

W<sub>1</sub>

X

Stellung

-W<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-X

Stellung

q -SO<sub>3</sub>H

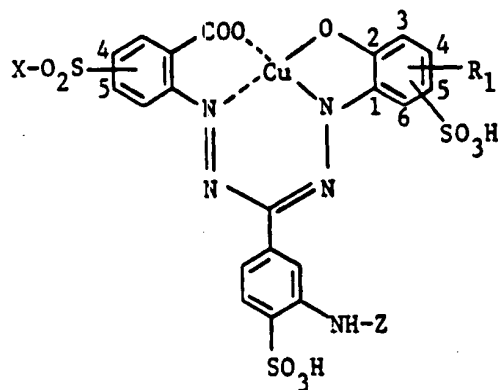
173	direkte Bindung	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	0	-
174	do.	do.	4	1	4
175	do.	do.	4	2	2,4
176	do.	do.	5	0	-
177	do.	do.	5	1	4
178	do.	do.	5	2	2,4
179		do.	5	1	4
180	do.	do.	4	1	4
181	do.	-CH=CH <sub>2</sub>	5	2	2,4
182		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	5	1	2
183	-NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	5	1	4
184	do.	do.	4	1	4
185	do.	-CH=CH <sub>2</sub>	5	2	2,4

[0080] In der Brücke W<sub>1</sub> ist das markierte N-Atom an ein C-Atom des Benzolringes gebunden.



TABELLE 17

Verbindungen der Formel (T17)

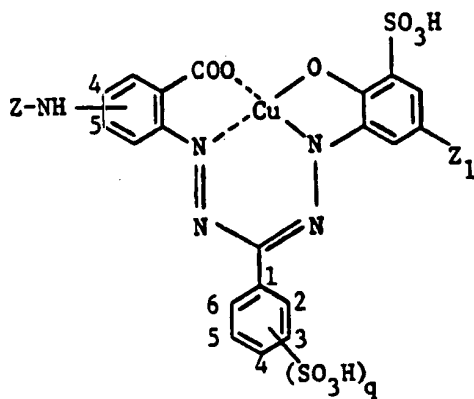


(T17)

Beispiel Nr.	X	Stellung		Stellung	
		-SO <sub>2</sub> -X	R <sub>1</sub>	-SO <sub>3</sub> H	
186	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	4	SO <sub>3</sub> H(3)	5	
187	-CH=CH <sub>2</sub>	5	do.	5	
188	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	5	do.	5	
189	do.	5	Cl(3)	5	
190	do.	4	do.	5	
191	do.	4	Cl(5)	3	
192	do.	5	do.	3	

TABELLE 18

Verbindungen der Formel (T18)

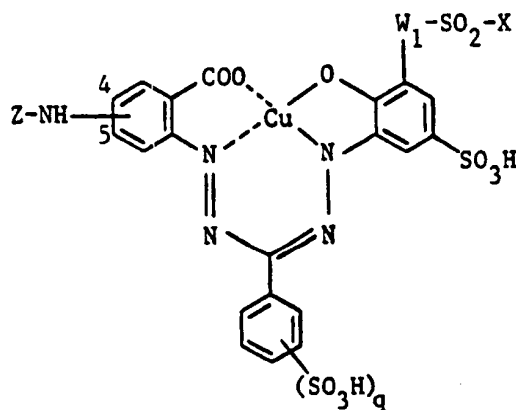


(T18)

Beispiel Nr.	Stellung -NH-Z	q	Stellung -SO <sub>3</sub> H
193	4	1	2
194	4	0	-
195	4	1	4
196	4	2	2,4
197	5	1	2
198	5	1	4
199	5	2	2,4
200	5	0	-

TABELLE 19

Verbindungen der Formel (T19)



(T19)

Beisp. Nr.	Stellung -NH-Z	W <sub>1</sub>	X	q	Stellung -SO <sub>3</sub> H
201	4	-*NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	1	2
202	4	do.	do.	0	-
203	4	do.	do.	1	4
204	5	do.	do.	1	2
205	5	do.	do.	0	-
206	5	do.	do.	1	4
207	5	do.	-CH=CH <sub>2</sub>	2	2,4
208	4	do.	do.	2	2,4

Beisp. Stellung

Nr.

-NH-Z

W<sub>1</sub>


X

q

Stellung

-SO<sub>3</sub>H

5

Nr.	-NH-Z	W <sub>1</sub>	X	q	-SO <sub>3</sub> H
209	5	-*NHCONH- 	-CH=CH <sub>2</sub>	2	2,4

10

210	4	do.	do.	2	2,4
-----	---	-----	-----	---	-----

211	4	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	1	2
-----	---	-----	---	---	---

15

212	4	do.	do.	0	-
-----	---	-----	-----	---	---

213	4	do.	do.	1	4
-----	---	-----	-----	---	---


214	5	do.	do.	1	2
-----	---	-----	-----	---	---

20

215	5	do.	do.	0	-
-----	---	-----	-----	---	---

216	5	do.	do.	1	4
-----	---	-----	-----	---	---

25

217	4	-*NHCONH- 	do.	1	2
-----	---	---	-----	---	---

[0081] In der Brücke W<sub>1</sub> ist das markierte N-Atom an ein C-Atom des Benzolringes gebunden.

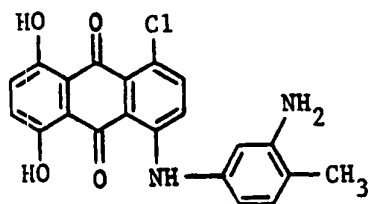
## Beispiel 218

30

[0082] 10 Teile 1,4-Dichlor-5,8-dihydroxyanthrachinon werden mit 10 Teilen 2,4-Diaminotoluol und 10 Teilen Natriumacetat in 100 Teilen o-Dichlorbenzol während 24 Stunden bei 130° gerührt. Beim Abkühlen fällt die Verbindung (225a)

35

40

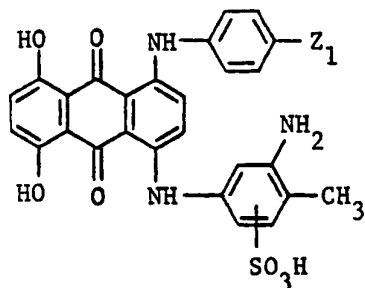


45

aus. Sie wird abfiltriert, mit wenig Nitrobenzol gewaschen, dann in 100 Teilen Nitrobenzol zusammen mit 15 Teilen 4-(2'-Hydroxyäthyl)sulfonylanilin und 10 Teilen Natriumacetat bei 155° während 30 Stunden gerührt. Die Farbbase (225b) fällt aus, wird abfiltriert, mit Äthylalkohol rein gewaschen und getrocknet. Anschließend wird sie in Schwefelsäure in bekannter Weise in die Verbindung (225c)

50

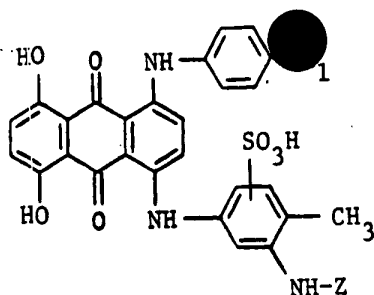
55



60

übergeführt. [0083] 7,2 Teile der Verbindung (225c) werden in 150 Teilen Wasser bei pH 7 gelöst. Bei 25° wird eine acetonische Lösung von 2,5 Teilen (20% Ueberschuss) 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin dazugestürzt. Der pH-Wert der Mischung wird durch kontinuierlichen Zusatz von 20%iger Sodalösung bei 7-7,5 gehalten. Nach 3-4 Stunden ist die Umsetzung abgeschlossen, was durch Dünnschichtchromatographie überprüft wird.

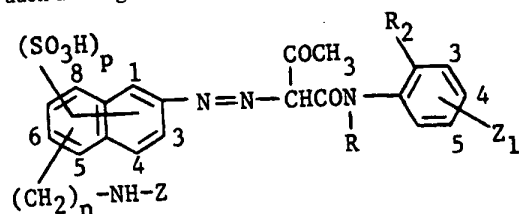
[0084] Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wird unter Rühren Kochsalz eingestreut. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei ca. 50° getrocknet. Es resultiert der Farbstoff der Formel



der auf Baumwolle brillante grüne Färbungen von guten Echtheiten ergibt.

Beispiele 219-225

[0085] Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können ausgehend von geeigneten Startverbindungen auch die folgenden metallfreien Monoazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T20),



(T20)

für welche in Tabelle 20 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 219-225 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen mit guten Echtheiten.

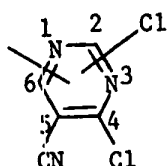
TABELLE 20

Verbindungen der Formel (T20)

Beispiel	Stellung	Stellung	Stellung				
Nr.	p	(SO <sub>3</sub> H) <sub>p</sub>	n	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NHZ	R	R <sub>2</sub>	-Z <sub>1</sub>
219	2	4,8	0	6	H	H	3
220	2	4,8	0	6	CH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	4
221	2	4,8	0	6	H	do.	5
222	1	1	1	5	H	OCH <sub>3</sub>	4
223	1	1	1	5	CH <sub>3</sub>	H	3
224	1	1	1	5	H	SO <sub>3</sub> H	5
225	1	1	1	5	H	H	3

[0086] Gemäss den vorstehend beschriebenen Methoden werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 225 als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform oder auch gemischten Salzform hergestellt werden und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten.

[0087] Wie bereits in der Beschreibungseinleitung erwähnt, enthalten die Farbstoffe der Beispiele 1-225 zwei isomere Verbindungen bezüglich der Gruppe Z



und zwar die Verbindung, worin der nicht fixierte Chlorsubstituent im Pyrimidinrest sich in 2-Stellung, und die entsprechende Verbindung, worin der Chlorsubstituent sich in 6-Stellung befindet.

[0088] Bevorzugt werden die herstellungsbedingt anfallenden Isomergemische in üblichen Färbe- und Druckverfahren eingesetzt; eine Aufreinigung in die einzelnen Isomere ist für den färberischen Prozess im allgemeinen nicht erforderlich.

[0089] Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

5

## Anwendungsvorschrift A

[0090] In ein Färbebad, das in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 und 15 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 40° 10 Teile Baumwolle (gebleicht) eingetragen. Nach 30 Minuten bei 40° erfolgt in Abständen von 10 Minuten der Zusatz von insgesamt 6 Teilen Soda (kalziniert) und zwar in Portionen zu 0,2; 0,6; 1, 2 und zuletzt 4 Teilen, wobei die Temperatur bei 40° gehalten wird. Man lässt dann während einer Stunde bei 40° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material 3 Minuten in fließendem kaltem Wasser, dann 3 Minuten in fließendem heissen Wasser gespült. Die Färbung wird während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen Marseiller Seife kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fließendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält eine grünstichig gelbe Baumwollfärbung von guten Echtheiten, die insbesondere gute Licht- und Nassechtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

## Anwendungsvorschrift B

[0091] Einem Färbebad, das 10 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 40° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 40° werden 3 Teile Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird dann noch 45 Minuten lang bei 40° weitergefärbt.

[0092] Das gefärbte Material wird mit fließendem kaltem Wasser, dann mit heissem Wasser gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen wird eine grünstichig gelbe Baumwollfärbung erhalten, welche die für die Färbung gemäss Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

[0093] Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe gemäss den übrigen Beispielen oder Farbstoffgemische davon zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften aufweisen.

## Anwendungsvorschrift C

[0094] Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

35

40	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
100	Teile Harnstoff
350	Teile Wasser
500	Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung
40	10 Teile Natriumbicarbonat
1000	Teile insgesamt

wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht.

[0095] Das bedruckte Material wird 4–8 Minuten bei 102°–104° gedämpft und dann kalt und heiss gespült. Anschliessend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene grünstichig gelbe Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

[0096] Analog der Vorschrift C können auch die Farbstoffe der übrigen Beispiele oder Farbstoffmischungen aus den Beispielen 1–225 für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

50

## Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I,  

$$X-O_2S-W_1\{F_c\}W_2-NR-Z \quad I$$

55

worin

$F_c$  den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Dioxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt,

60

jedes  $W_1$  und  $W_2$ , unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest  $F_c$  gebunden ist,

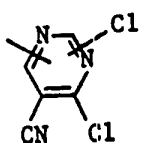
X für  $-CH=CH_2$  oder  $-C_{2-4}Alkylen-Y$ ,

Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest,

65

R für Wasserstoff, unsubstituiertes  $C_{1-4}Alkyl$  oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $-COOH$  monosubstituiertes  $C_{1-4}Alkyl$  und

Z für

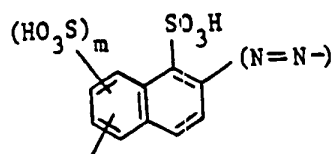


5

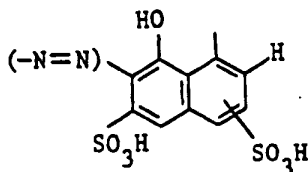
stehen,

mit der Einschränkung, dass

- (1) der Rest  $\{F_c\}$  keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und  
 (2) wenn  $\{F_c\}$  der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupp- 10  
 lungskomponente den Rest (y) enthält,



(x)



(y)

15

20

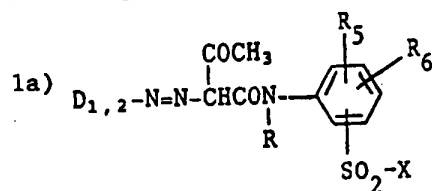
worin m für 0 oder 1 steht,

dann trägt entweder

- (2.1) der Rest (x) den Rest  $-W_2-NR-Z$  und der Rest (y) den Rest  $-W_1-SO_2-X$ ; oder  
 (2.2) im Falle, dass (x) den Rest  $-W_1-SO_2-X$  trägt, hat  $W_2$  für den in (y) gebundenen Rest  $-W_2-NR-Z$  eine 25  
 andere Bedeutung als die direkte Bindung;

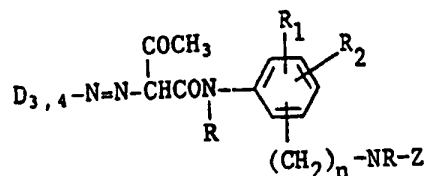
und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest für  $-OSO_3H$ ,  $Cl$ ,  
 $Br$ ,  $-OPO_3H_2$ ,  $-SSO_3H$ ,  $-OCOCH_3$ ,  $-OCOC_6H_5$  oder  $-OSO_2CH_3$  steht.  
 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin X für  $-CH=CH_2$  oder  $-CH_2CH_2OSO_3H$  steht. 30  
 4. Verbindungen nach Anspruch 1, die einer der folgenden Formeln entsprechen

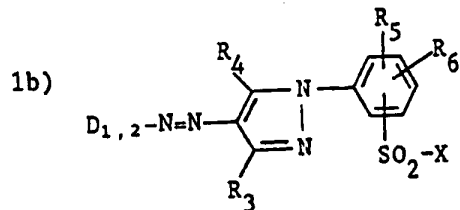


35

40

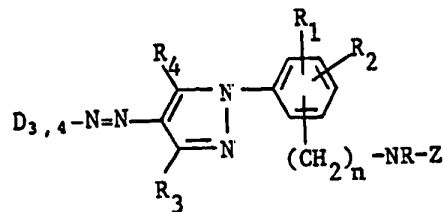


45



50

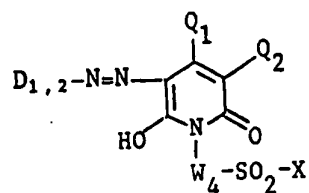
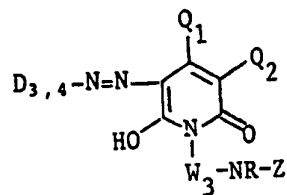
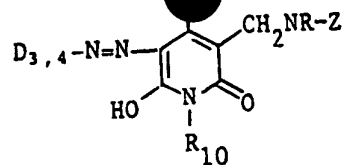
55



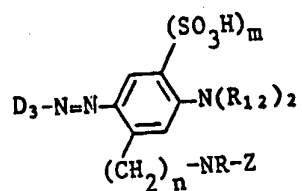
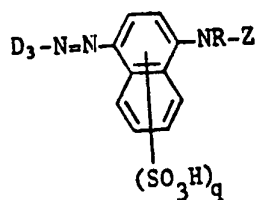
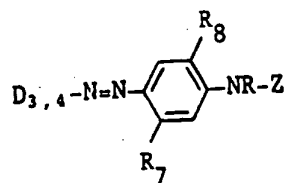
60

65

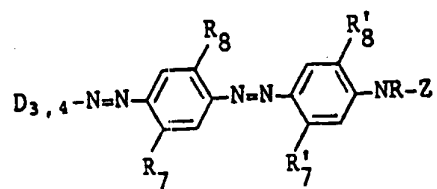
1c)



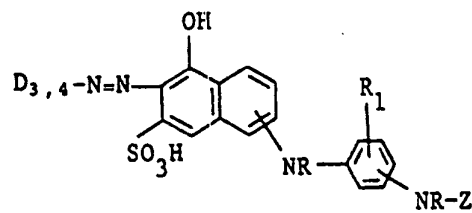
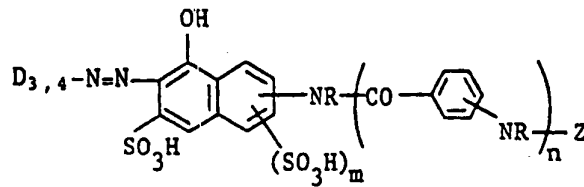
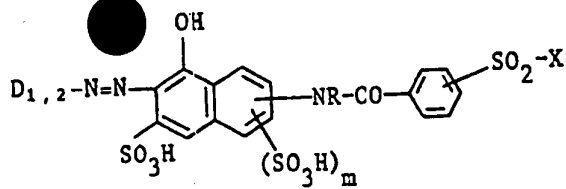
1d)



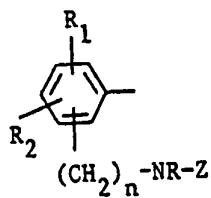
2a)



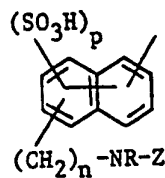
und 3a)



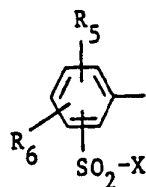
worin  
jedes R, unabhängig voneinander, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind, und  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, n und q wie unten angeführt definiert sind,  
D<sub>1,2</sub> für einen Rest D<sub>1</sub> oder D<sub>2</sub>, und  
D<sub>3,4</sub> für einen Rest D<sub>3</sub> oder D<sub>4</sub> stehen, wobei  
D<sub>1</sub> einen Rest der Formel (a),



D<sub>2</sub> einen Rest der Formel (b),

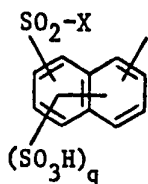


D<sub>3</sub> einen Rest der Formel (c)



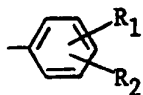
und D<sub>4</sub> einen Rest der Formel (d)



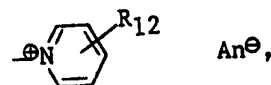
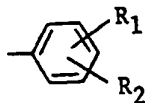


(d)

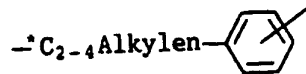
bedeuten, worin  
 jedes  $R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy,  $-COOH$  oder  $-SO_3H$ ,  
 $R_5$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy,  $-COOH$  oder  $-SO_3H$ ,  
 $R_6$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{1-4}$ Alkoxy,  
 $n$  für 0 oder 1,  
 $p$  für 1 oder 2,  
 $q$  für 0, 1 oder 2 stehen,  
 und  $R$ ,  $X$  und  $Z$  wie in Anspruch 1 definiert sind;  
 $R_3$  für Methyl,  $-COOH$  oder  $-CONH_2$ ,  
 $R_4$  für  $OH$  oder  $NH_2$ ;  
 $R_{10}$  für Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ Alkyl stehen,  
 $Q_1$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{5-6}$ Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl( $C_{1-4}$ alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder  
 substituiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, Halogen,  $SO_3H$  und  $-COOH$ ;  $-COR_{11}$   
 oder durch  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $-COR_{11}$  monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl, worin  $R_{11}$  für  $OH$ ,  $NH_2$  oder  $C_{1-4}$ Alkoxy  
 steht;  
 $Q_2$  Wasserstoff,  $CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COR_{11}$ ,  $C_{1-4}$ Alkyl, durch  $OH$ , Halogen,  $CN$ ,  $C_{1-4}$ Alkoxy,



$-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $NH_2$   
 monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl;

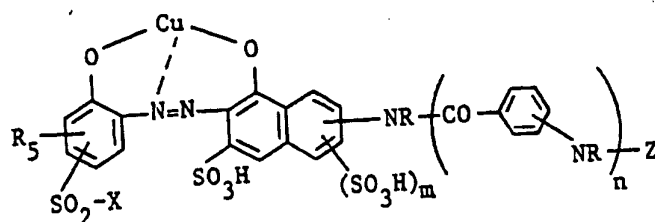


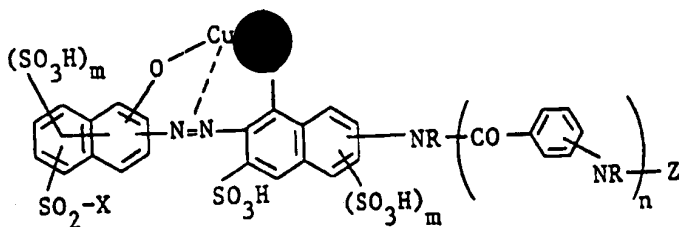
worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_{11}$  wie oben definiert sind,  
 $R_{12}$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl  
 und  $An^{\oplus}$  für ein nicht-chromophores Anion stehen;  
 $W_3$   $-C_{2-4}$ Alkylen- oder  $-C_{3-4}$ Hydroxyalkylen- und  
 $W_4$   $-C_{2-4}$ Alkylen-,  $-C_{2-3}$ Alkylen- $O$ - $C_{2-3}$ Alkylen-,  $-C_{2-3}$ Alkylen- $NR$ - $C_{2-3}$ Alkylen- oder



worin das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden ist;  
 $R_7$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy,  $-NHCOC_{1-4}$ Alkyl oder  $-NHCONH_2$ ,  
 $R_8$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy oder  $-SO_3H$ ,  
 $m$  für 0 oder 1 stehen, und  
 jedes  $R_{12}$ , unabhängig voneinander, wie oben definiert ist;

$R_7'$  eine der Bedeutungen von  $R_7$  und  
 $R_8'$  eine der Bedeutungen von  $R_8$  haben, jedoch unabhängig davon sind.  
 5. Verbindungen nach Anspruch 1, die metallhaltig sind, wobei der Komplex einer der folgenden Formeln ent-  
 spricht,  
 3b) 1 : 1-Kupferkomplexe





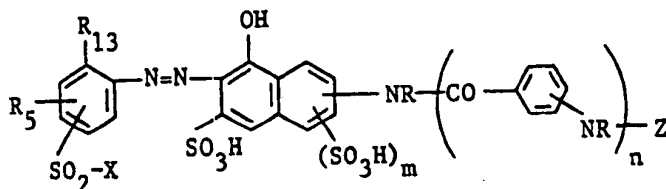
worin -O- und -N=N- orthoständig zueinander sind in 1,2- oder 2,1-Stellung,  
jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1,

n für 0 oder 1 und

R<sub>5</sub> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H stehen und

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind;

oder 1 : 2-Cobalt oder 1 : 2-Chromkomplexe, die entweder zwei Monoazofarbstoffe der Formel



enthalten, die gleich oder verschieden sein können,  
worin

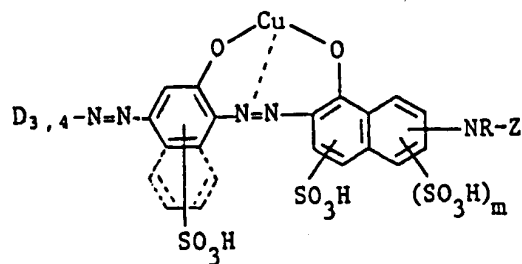
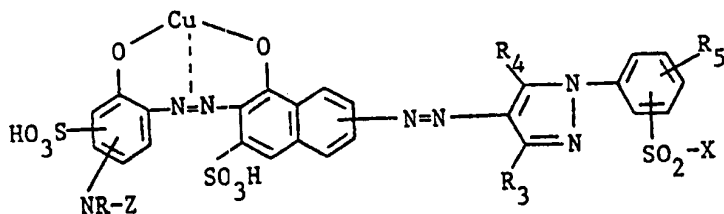
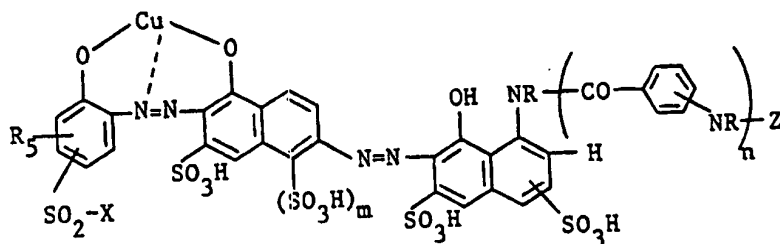
R<sub>13</sub> für OH, NH<sub>2</sub> oder COOH steht,

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind und

R<sub>5</sub>, m und n wie oben definiert sind,

oder nur einen Monoazofarbstoff der obigen Formel und einen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff;

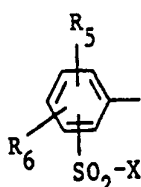
(4)



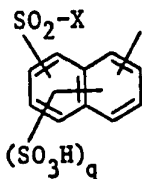
worin

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind,

D<sub>3</sub> für einen Rest der Formel (c)



(c)

und D<sub>4</sub> für einen Rest der Formel (d)

(d)

stehen, worin

R<sub>5</sub> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl oder C<sub>1-4</sub>Alkoxy und

q für 0, 1 oder 2, stehen, und

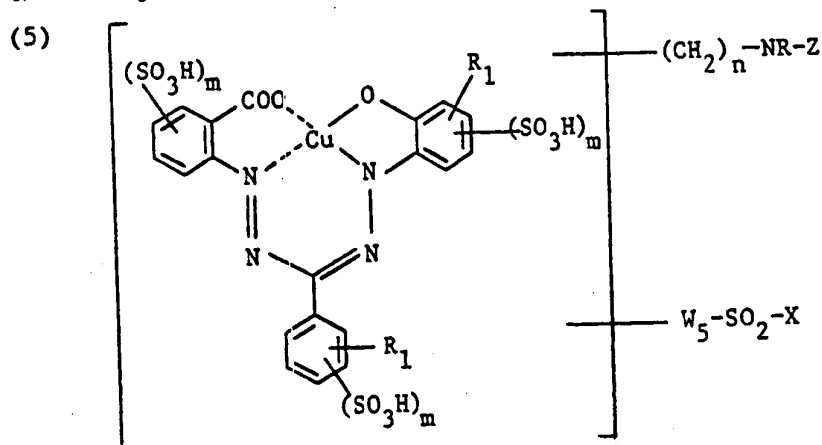
X wie in Anspruch 1 definiert ist;

R<sub>5</sub> wie oben definiert ist,

m für 0 oder 1 und

n für 0 oder 1 stehen.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel



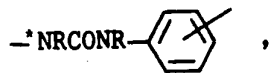
entsprechen, worin die Reste  $-(CH_2)_n-NR-Z$  und  $-W_5-SO_2-X$  sich an jedem der drei Phenylreste befinden können, jedoch jeweils an verschiedene Phenylreste des Ringsystems gebunden sind,

worin

jedes R<sub>1</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,

jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1,

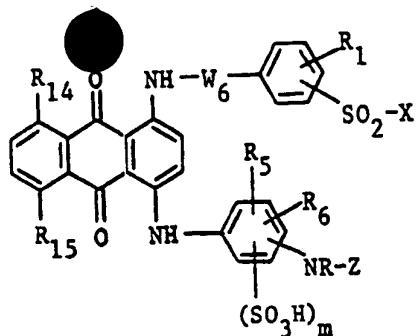
n für 0 oder 1,

W<sub>5</sub> für -\*NRCONR-C<sub>2-4</sub>Alkyl- oder

worin das markierte N-Atom an das Ringsystem gebunden ist, und jedes R, unabhängig voneinander, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind.

7. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel

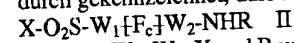
(6)



entsprechen, worin

jedes  $R_{14}$  und  $R_{15}$ , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen oder Hydroxy, $W_6$  für die direkte Bindung oder  $-C_{1-4}Alkyl-$ ,jedes  $R_1$  und  $R_5$ , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}Alkyl$ ,  $C_{1-4}Alkoxy$ ,  $-COOH$  oder  $-SO_3H$ , $R_6$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}Alkyl$  oder  $C_{1-4}Alkoxy$  und $m$  für 0 oder 1 stehen und $R$ ,  $X$  und  $Z$  wie in Anspruch 1 definiert sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, definiert in Anspruch 1, oder Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II,

worin  $F_c$ ,  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $X$  und  $R$  wie in Anspruch 1 definiert sind, oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II mit

5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin umgesetzt, und eine allfällige Metallisierung vor oder nach dieser Kondensationsreaktion durchgeführt wird.

9. Verwendung der Verbindungen der Formel I, nach Anspruch 1 oder von Gemischen davon zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9 zum Färben oder Bedrucken von Leder oder von Fasermaterialien, die aus natürlicher oder regenerierter Cellulose bestehen oder diese enthalten.

11. Verwendung nach Anspruch 10 zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**